

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Zeszyt 11

Gliwice 2008

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Jerzy Skrzypek,
Grażyna Bartelmus, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Ryszard Pawełczyk

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2008

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 5,2

Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1.	Jerzy Bałdyga, Marek Henczka, Katarzyna Sokolnicka <i>Carbon dioxide sequestration by chemically accelerated aqueous mineral carbonation</i>	7
2.	Władysław Moniuk, Ryszard Pohorecki <i>Badania szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach etanoloamin</i>	19
3.	Mariola Ciach, Eugeniusz Molga <i>Kinetyka katalitycznej reakcji hydrolizy mrówczanu metylu</i>	29
4.	Małgorzata Klejny, Zdzisław Jaworski, Barbara Zakrzewska, Łukasz Gralla <i>Zastosowanie rozszerzonego modelu UNIQUAC do opisu równowagi procesu karbonizacji w technologii sody amoniakalnej. Współczynniki aktywności w fazie ciekłej</i>	43
5.	Andrzej G. Chmielewski, Andrzej Pawelec, Andrzej Dobrowolski <i>Wpływ struktury przepływu spalin na stopień usuwania NO_x w procesie radiacyjnego oczyszczania spalin</i>	55
6.	Agnieszka Gąszczak, Izabela Greń, Grażyna Bartelmus <i>Porównanie efektywności degradacji octanu winylu przez dwa szczepy bakterii z rodzaju pseudomonas</i>	71
7.	Anna Pawlaczyk, Krzysztof Gosiewski, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik <i>Uproszczone mechanizmy i parametry kinetyczne homogenicznego spalania niskostężonych mieszanin metan – powietrze</i>	87

CONTENTS

1.	Jerzy Bałdyga, Marek Henczka, Katarzyna Sokolnicka <i>Carbon dioxide sequestration by chemically accelerated aqueous mineral carbonation</i>	7
2.	Władysław Moniuk, Ryszard Pohorecki <i>Investigations of the CO₂ absorption rate into aqueous ethanolamines solutions</i>	19
3.	Mariola Ciach, Eugeniusz Molga <i>Kinetics of the catalytic hydrolysis of methyl formate</i>	29

4.	Małgorzata Klejny, Zdzisław Jaworski, Barbara Zakrzewska, Łukasz Gralla <i>Use of the extended UNIQUAC model to describe equilibrium for the carbonization process in the soda ash technology. The activity coefficients for liquid phase</i>	43
5.	Andrzej G. Chmielewski, Andrzej Pawelec, Andrzej Dobrowolski <i>Influence of flue gas flow pattern on NO_x removal rate in the process of electron beam flue gas treatment</i>	55
6.	Agnieszka Gąszczak, Izabela Greń, Grażyna Bartelmus <i>Comparison of the efficiency of the vinyl acetate degradation by two strains of pseudomonas bacteria</i>	71
7.	Anna Pawlaczyk, Krzysztof Gosiewski, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik <i>A study on thermal combustion of lean methane – air mixtures: simplified reaction mechanism and kinetic equations</i>	87

OBCHODY JUBILEUSZU 50-LECIA INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ PAN W GLIWICACH

W 2008 roku mija 50 lat od powstania Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN w Gliwicach, który w 1984 roku - po uzyskaniu praw doktoryzowania w zakresie inżynierii chemicznej – przekształcony został w Instytut Inżynierii Chemicznej PAN.

Część oficjalną obchodów poprzedziło złożenie kwiatów na grobie założyciela Instytutu, prof. Tadeusza Hoblera. Obchody rocznicowe rozpoczęto uroczystą sesją, w której udział wzięli: prof. H.Górecki - Przewodniczący Komisji na Rzecz Rozwoju Gospodarki MNiSW, prof. A.Borkowski - Zastępca Przewodniczącego Wydziału IV Nauk Technicznych PAN, prof. St.Ledakowicz - Przewodniczący Komitetu Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN, przedstawiciele Sejmiku Województwa Śląskiego, przedstawiciel Prezydenta miasta Gliwice, Starosta Powiatu Gliwickiego oraz przedstawiciele współpracujących z Instytutem uczelni wyższych, placówek PAN, jednostek badawczo-rozwojowych, przemysłu, członkowie Rady Naukowej, pracownicy Instytutu oraz przedstawiciele lokalnej prasy. Obrady prowadził Przewodniczący Rady Naukowej Instytutu, prof. L.Troniewski.

Podczas obchodów jubileuszowych Instytut został uhonorowany „Złotą Odznaką za Zasługi dla Województwa Śląskiego” oraz „Medalem Jubileuszowym 50-lecia PAN”. Prof. A.Burghardt został odznaczony „Złotą Odznaką za Zasługi dla Województwa Śląskiego”, a inż. Z.Białoń „Złotym Medalem za Długoletnią Służbę” nadanym przez Prezydenta RP. Członkowie Rady Naukowej” i kilkudziesięciu pracowników Instytut zostało wyróżnionych „Medalem 50-lecia Instytutu” oraz dyplomami za wkład w rozwój placówki.

Referaty plenarne wygłosili : prof. A.Burghardt - długoletni dyrektor IIC PAN, prof. K.Warmuziński - dyrektor Instytutu oraz prof. J.Buzek, poseł do Parlamentu Europejskiego.

Na zakończenie na ręce dyrektora Instytutu składano gratulacje oraz życzenia dalszego rozwoju i owocnej współpracy.

Częścią obchodów jubileuszowych było 3-dniowe sympozjum nt. „Reaktory Wielofazowe i Wielofunkcyjne dla Procesów Chemicznych i Ochrony Środowiska”, na którym wybitni przedstawiciele naszej dyscypliny z wiodących ośrodków naukowych wygłosili 6 referatów plenarnych oraz 12 referatów sekcyjnych i plakatowych. Znaczna część referatów prezentowanych podczas Sympozjum została opublikowana w trzecim numerze Chemical and Process Engineering. W niniejszym zeszycie znalazła się część referatów sekcyjnych oraz prac prezentowanych podczas sesji plakatowej.

JERZY BAŁDYGA, MAREK HENCZKA, KATARZYNA SOKOLNICKA

CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION BY CHEMICALLY ACCELERATED AQUEOUS MINERAL CARBONATION

Warsaw University of Technology, Faculty of Chemical and Process Engineering
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warsaw, Poland

The subject of the paper is related to the methods of mineral carbon dioxide sequestration. The process is based on the reaction of CO₂ with metal oxides bearing materials to form insoluble carbonates. The fundamentals of application of the method of indirect carbonation with the use of acetic acid are described. Results of thermodynamic and kinetic analysis of the process are presented.

Przedmiotem pracy są metody sekwestracji ditlenku węgla przez wspomaganą chemicznie karbonatyzację minerałów. W metodzie tej wykorzystuje się reakcję chemiczną CO₂ z minerałami zawierającymi tlenki metali i prowadzącą do wytworzenia nierozpuszczalnych węglanów. Na przykładzie kwasu octowego omówiono podstawy zastosowania metody pośredniej karbonatyzacji z wykorzystaniem słabego kwasu. Przedstawiono także analizę termodynamiczną i kinetyczną rozważanego procesu.

1. INTRODUCTION

The emissions of pollutants from combustion of solid, liquid and gaseous fuels in various stationary and mobile energy systems as well as the emissions from manufacturing plants become nowadays serious global problem. This involves not only the toxic pollutants such as NO_x, SO_x, but also the greenhouse gases (GHG) such as carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄). Greenhouse gases are the substances present in the atmosphere that reduce the loss of heat into space and therefore contribute to global temperatures through the greenhouse effect. Increasing emission of GHG can lead to global climate warming and thus there is observed heightened interest worldwide for reducing the amount of greenhouse gases in the atmosphere, particularly CO₂. The currently considered methods proposed to mitigate global climate changes include energy savings, development of renewable energy sources, expansion of natural CO₂ sinks by forestation, and sequestration of anthropogenic CO₂. In the majority of the initially proposed geologic sequestration methods carbon

dioxide is injected directly into the ocean or underground, and captured in the form of aqueous solution or in liquid state. Since these forms are rather unstable, the direct disposal may cause significant impact to the environment, or even the CO₂ could be released to the atmosphere after a shorter or longer time period.

The concept of sequestration by mineral carbonation is based on application of the rock weathering reaction. In this method captured carbon dioxide is reacted with metal-oxide bearing minerals forming the corresponding insoluble carbonates and a solid byproducts, e.g. silica. In this method magnesium and calcium silicate deposits can be applied since they are sufficient to fix the CO₂ produced from combustion of all fossil fuels. Potential advantages of mineral carbonation is the permanent safe storage of CO₂ due to the thermodynamically stable nature of the solid product that would provide storage capacity on a geological time scale. Moreover, carbonation is an exothermic process, which may reduce the overall energy consumption and costs of CO₂ sequestration. Natural weathering processes at atmospheric conditions are very slow, so for industrial implementation of this method a significant reduction of reaction time to the order of minutes is achieved by developing alternative process routes. In general, the mineral carbonation process can be carried out in two ways: direct routes in which the mineral is carbonated in one step and indirect routes in which the reactive component is first extracted from the mineral matrix and then carbonated in a separate step [1]. This work is particularly focused on indirect method of mineral carbonation with the use of acetic acid as an extraction medium.

2. GEOLOGIC SEQUESTRATION

Geologic sequestration involves the injection of carbon dioxide into the subsurface, typically into the brine filled aquifers or in depleted oil field reservoirs. During geologic sequestration, CO₂ is stored in one of three ways, via hydrodynamic, solubility or mineral trapping. Hydrodynamic trapping involves the storage of CO₂ as a gas or supercritical fluid beneath a low permeability cap rock. Solubility trapping involves the dissolution of CO₂ into a fluid phase, including both aqueous brines and oil. Mineral trapping involves incorporation of CO₂ into a solid phase, for example, via the precipitation of carbonate minerals or its adsorption onto coal. Mineral trapping seems to be a permanent CO₂ sequestration, because of the ability of many carbonate phases to remain stable for geologically significant timeframes.

Carbon dioxide injected into the subsurface can potentially be isolated from the atmosphere for long time periods. However, there are some disadvantages of the geologic method. Namely, CO₂ can leak from the subsurface returning at least some of the stored carbon dioxide to the atmosphere. Such leaks can be exacerbated by the dissolution of cap rock by acidic CO₂-rich fluids resulting from CO₂ injection. Precipitation of secondary minerals near the injection site can lead to lower permeability arresting further CO₂ injection.

2.1. SEQUESTRATION IN SALINE AQUIFERS

Among geological sequestration strategies, injection into saline aquifers represents an interesting alternative. Carbon dioxide is dissolved in the interstitial solution of the aquifer and in some formations it can slowly react with minerals to form carbonates, which lock up the carbon dioxide permanently. Suitable aquifers would have also a cap rock of low permeability to minimize CO₂ leakage.

The Sleipner project is the world's first commercial-scale storage CO₂ project [2]. Sleipner is a natural gas field which has about 9% CO₂ as an impurity in the gas. This is separated from the methane at the surface, and then stored deep underground rather than being emitted to the atmosphere. Since 1996, nearly a million tons per year of CO₂ has been injected into the large, deep, late Miocene Utsira saline aquifer. The sand-rich Utsira Formation at Sleipner has a thickness of about 200 m and a minimum depth of about 800 m. The process takes place in the bores, which are 4000 m long. Underground CO₂ storage is separated from the Earth surface by impermeability layers. Using this method 1 Mt of CO₂ is annually sequestered.

During underground storage operations in deep reservoirs, the CO₂ can be trapped in three main ways: as free CO₂, most likely as a supercritical phase; dissolved in formation water and precipitated in carbonate phases such as calcite. During the early stages of storage, physical trapping is the most dominant trapping mechanism. Over time, hydrodynamic trapping and eventually mineral trapping will make significant contributions to the long-term isolation of CO₂.

2.2. SEQUESTRATION IN COAL BEDS

Coal deposits often contain large quantities of sorbed methane. The same coal have been found to be able to hold even larger amounts of carbon dioxide, from 2 to 17 times as much as the methane by volume [3]. Unminable coal seams (when the seam is too deep, thin, or small to be mined) have been targeted as a promising means of sequestering carbon dioxide for their CO₂ storage capacity and because the enhanced production of methane will reduce sequestration costs.

One of the most important factors in determining how much carbon dioxide can be sequestered in (or methane produced from) a coal seams is the sorption capacity of the coal. This information is contained in the coal sorption isotherms. For a given pressure condition, the sorption isotherms contain theoretical (thermodynamic) value of the total amount of methane available for production from a coal seam, and for the total amount of carbon dioxide that can be sequestered in a coal seam.

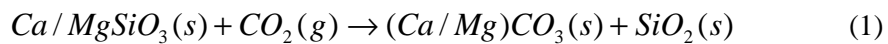
Coal seam fluids generally consist of water, methane, and small amounts of other gases (e.g. hydrocarbons, H₂S and/or carbon dioxide). These fluids can be found in the bulk coal matrix and in the coal cleats (a network of fractures found in most coals).

The sequestration process begins with lowering the fluid pressure in the production well and producing both water and methane. The bulk of the methane remains sorbed until water saturation in the coal cleats is reduced; then, methane flows through the

cleats, the partial pressure of methane falls, and methane begins to desorb from coal into the matrix porosity. The methane then diffuses (under a concentration gradient) through the bulk coal until it reaches the cleat system. Injected carbon dioxide will essentially follow the reverse path from free gas to the sorbed state. The amount of the methane recovered and CO₂ sequestered is dependent on the sorption isotherms. Isotherms for both methane and carbon dioxide can vary greatly among and within coal seams due to many factors, including variations in depth, coal rank, mineral content, and sulfur content.

3. MINERAL CARBONATION

The most straightforward approach for a carbonation process is direct gas-solid carbonation in which gaseous carbon dioxide reacts with, e.g., solid Ca/Mg-silicate



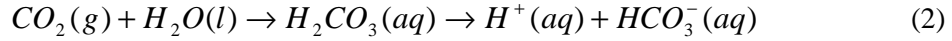
The process results in a net overall exothermic heat effect. Advantages of this method are simple process design and an ability to apply the reaction heat generated by the carbonation reaction. Major disadvantage is very slow reaction kinetics causing that the process is long-lasting. Mineral carbonation is a slow process that can be kinetically enhanced by raising the temperature, which is however limited by thermodynamics and thus typically kept below 200°C. Activation of the feedstock by heat treatment can improve the carbonation rate, but it worsens the economical efficiency of the process since the heating stage is very energy-consuming [4]. Moreover, direct large-scale sequestration of CO₂ from flue gases requires enormous amount of mineral: 1 kg of CO₂ may need 2 kg of mineral for disposal, which certainly results in significant environmental impact at the disposal site [5].

3.1. DIRECT AQUEOUS MINERAL CARBONATION

In this process carbonation occurs in a gas-solid-water slurry, which increases the reaction rate substantially compared to direct gas-solid carbonation (the presence of water significantly enhances the reaction rate of carbonation process). A slurry of a Ca/Mg-mineral in water is carbonated directly at elevated CO₂ pressure and temperature. As a feedstock mineral wollastonite can be recommended, since Ca-silicates tend to be more reactive towards carbonation than Mg-silicates, thus a lower CO₂ pressure (typical 0.1÷0.4 MPa instead of 15÷20 MPa) and no additives are required to obtain a high conversion. Suitable deposits are limited relative to the world-wide abundance of Mg-silicates [6].

The direct aqueous mineral CO₂ sequestration process consists of three steps. All three reactions take place simultaneously in one reactor. Firstly, carbon dioxide is

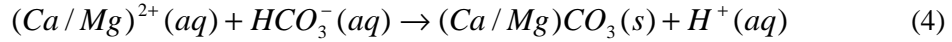
dissolved in the water phase resulting in a mildly acidic environment with HCO_3^- as the dominant carbonate species:



Secondly, Ca/Mg leaches from the mineral matrix, facilitated by the protons present in the solution:



The leaching of Ca from the Ca-silicate matrix is the rate-limiting reaction step, but this step can be enhanced by e.g. increasing the specific surface area of the used mineral. Finally, in last step magnesium or calcium carbonate precipitates:

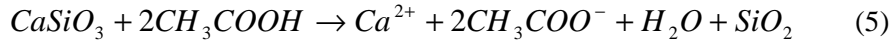


The maximum CO_2 sequestration capacity can attain 329 g CO_2 per kg of mineral, which occurs when all calcium is carbonated. As the result the solid product would contain 24.8 wt% CO_2 [6].

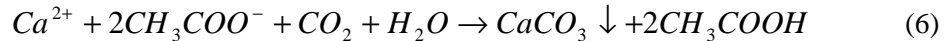
3.2. INDIRECT MINERAL CARBONATION USING WEAK ACID AS ACCELERATION MEDIUM

Carbonation process proceeds much faster when Ca/Mg-oxides or Ca/Mg-hydroxides instead of silicates are used. The CO_2 sequestration by indirect mineral carbonation is based on extraction of the reactive compound (i.e. Ca or Mg), conversion to oxide or hydroxide and subsequent carbonation. In most cases acids are used to enhance the dissolution of Ca/Mg from its matrix. The first indirect methods were based on using HCl, H_2SO_4 and NaOH [7,8,9]. Also molten salt processes were considered as indirect methods. The considered in what follows process of indirect carbonation is composed of the following two steps [10]:

- Extraction of calcium ions by weak acid, e.g. acetic acid, from calcium silicate (step 1):



- Crystallization and deposition of calcium carbonate from the solution of calcium ions by CO_2 injection (step 2):



For the extraction of calcium or magnesium ions from the silicates, the extraction acid must be stronger than silicic acid. At the same time, the acid must be weaker than carbonic acid because the acid used for the extraction should be replaced by carbonate acid in the crystallization process. Taking into account these limitations as an extraction medium in indirect carbonation processes acetic acid can be applied. In practical applications the acetic acid used in step 1 can be recovered in step 2 and

recycled back to step 1, so no net acetic acid will be consumed by the combined process. The scheme of the process of indirect mineral carbonation using weak acids is presented in Fig. 1.

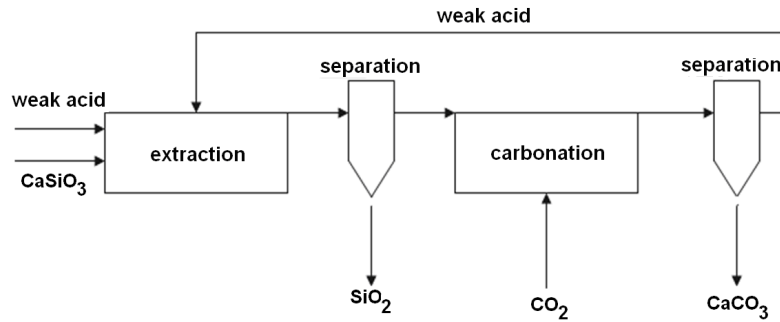


Fig.1. The scheme of the indirect mineral carbonation

The extraction step should be conducted in a stirred-tank reactor, where calcium ions is extracted from wollastonite rock particles by acetic acid, and solid SiO_2 is precipitated. The precipitated SiO_2 is then separated from the solution of calcium acetate in a thickener separator. The reactive crystallization step is carried out in a stirred-tank type reactor, where the calcium acetate solution reacts with gaseous CO_2 . The solid particles of CaCO_3 formed in this step are separated from the solution of acetic acid by a pressurized filtration process and disposed of at an appropriate site to prevent the reverse reaction. At the end the acetic acid solution is recycled and reused in the extraction step.

The Gibbs free energy change for both steps of the process is negative ($-42.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for extraction and $-3.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for carbonation) so they should proceed spontaneously. The first step is practically irreversible. In the only work reporting experiments on CO_2 sequestration accelerated by acetic acid Kakizawa et al. presented “extraction curves”, representing extraction ratio plotted versus time [10]. In fact, extraction ratio represents conversion of CaSiO_3 as it is calculated as the ratio of Ca^{2+} concentration in the filtrate solution to the initial fraction of Ca in the feed that is fixed through an amount necessary to obtain the saturated solution of calcium acetate when the extraction is fully completed. From analysis of the curves showing extent of reaction vs. time Kakizawa et al. [10] concluded that observed “decrease in the reaction rate with the reaction time could be explained by the deposition of SiO_2 on the surface of wollastonite, which would prevent further extraction reaction”. If this conclusion is correct then the model for the fluid-particle reaction would base on assumption that a diffusion through the porous silica layer controls the process. Then the relation between conversion time, t , and conversion X_A of CaSiO_3 takes the form

$$t = t_d = \frac{\rho_B R^2}{3D_e c_A} \left[3 - 3(1 - X_A)^{2/3} - 2X_A \right] \quad (7)$$

where ρ_B represents the molar density of CaSiO_3 in the particles of wollastonite, c_A represents concentration of acetic acid, D_e is effective diffusion coefficient of acetic acid in the porous silica and R represents initial radius of particles. Alternatively, in this paper we assume that observed decrease of the reaction rate may just result from decreasing surface area of the wollastonite particles, and then the shrinking particle model can be applied. According to this model the relation between conversion time, t , and conversion X_A is expressed by

$$t = t_r = \frac{\rho_B R}{r_s} \left[1 - (1 - X_A)^{1/3} \right] \quad (8)$$

where

$$r_s = \frac{k_s c_A}{2} \quad (9)$$

represents the rate of surface reaction $A + bB \rightarrow \text{products}$ for $b = 1/2$ [11]. In order to verify which model describes better the considered process we investigate the effect of the reciprocal of initial particle size on the initial reaction rate represented by the initial rate of conversion increase. The initial reaction rates are estimated using the conversion in 30 minutes after the process starts. Fig. 2 shows that the shrinking core model given by Eq. (8) better describes early stages of the process. Estimated rate of surface reaction is equal to $k_s = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ at $T = 333 \text{ K}$.

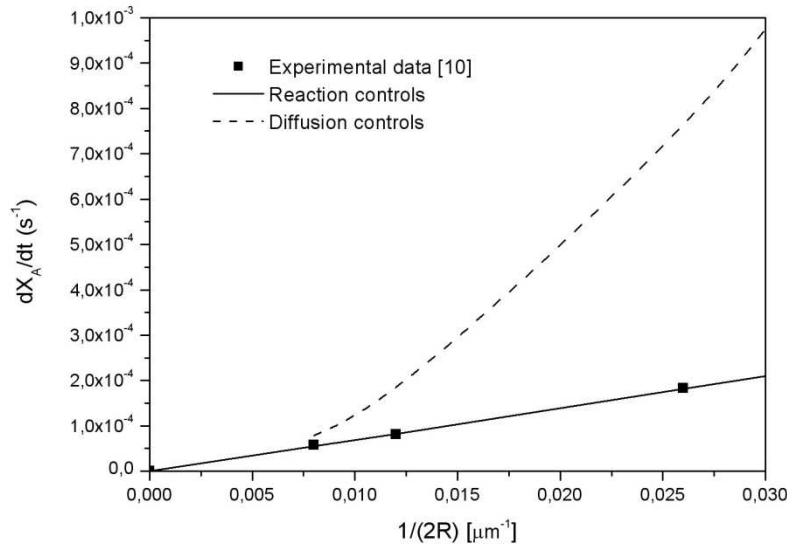


Fig.2. Effect of initial particle size on the reaction rate

On the other hand the porous layer model with the effective diffusion coefficient does not work at early process stages, which means that assumption about infinite reaction rate and diffusion controlled process is incorrect.

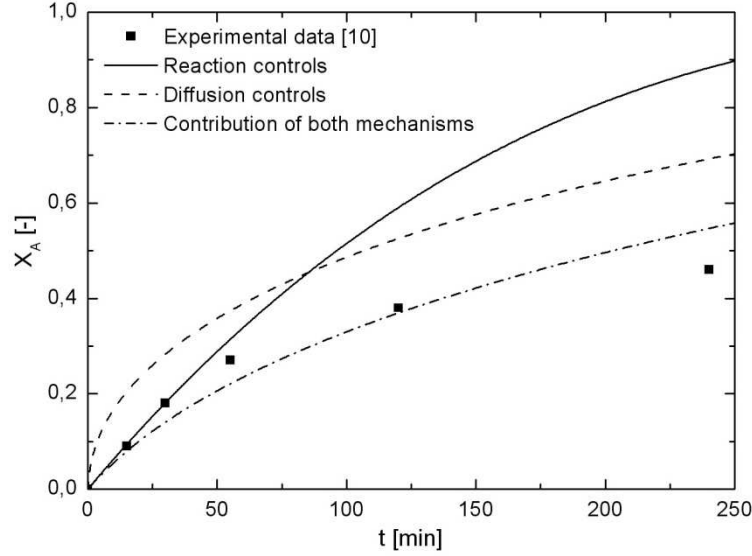


Fig.3. Conversion vs. reaction time for extraction of Ca^{2+} from wollastonite particles

Fig. 3. shows progress of reaction in time. As one can see on it the controlling mechanisms changes from surface reaction at early stage of the process to diffusion controlled at longer reaction times. This calls for the model combining both mechanisms. Using relation by Levenspiel [11] we get

$$t = t_d + t_r = \frac{\rho_B R^2}{3D_e c_A} \left[3 - 3(1 - X_A)^{2/3} - 2X_A \right] + \frac{\rho_B R}{r_s} \left[1 - (1 - X_A)^{1/3} \right] \quad (10)$$

Fig. 3. shows that indeed combination of surface chemical reaction with the silica layer resistance fits well experimental data.

In the case of carbonation, the Gibbs free energy change of carbonation may not be sufficiently large to obtain a high conversion of CaCO_3 . It is obvious that higher-pressure conditions are preferable to attain a higher conversion of CaCO_3 defined as the ratio of the deposited CaCO_3 to the amount of Ca^{2+} in initial solution

$$X_{Ca} = \frac{n_{CaCO_3}}{n_{Ca^{2+}}} \quad (11)$$

where $n_{Ca^{2+}}$ denotes initial number of moles of calcium ions in the solution and n_{CaCO_3} is number of moles of solid carbonate. For example, the conversion of calcium could reach about 0.75 when the CO_2 pressure is equal to 3 MPa, while about 0.4 for the atmospheric pressure. Fig. 4. shows effect of temperature on fraction of Ca converted into CaCO_3 for direct and indirect methods of mineral carbonation. It is clearly shown that application of indirect method with the use of weak acid enables to obtain best efficiency of CO_2 sequestration comparing to other methods at the same conditions. The fact that the precipitated carbon dioxide is separated from the solution affects the

equilibria, which at high enough temperature (Fig. 4) and pressure (Fig. 5) secures a high conversion of CaCO_3 .

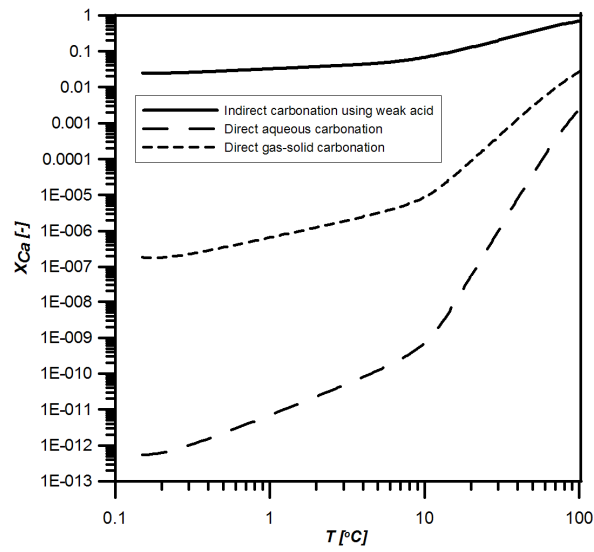


Fig.4. Effect of temperature on fraction of Ca converted into CaCO_3 for different methods of mineral carbonation

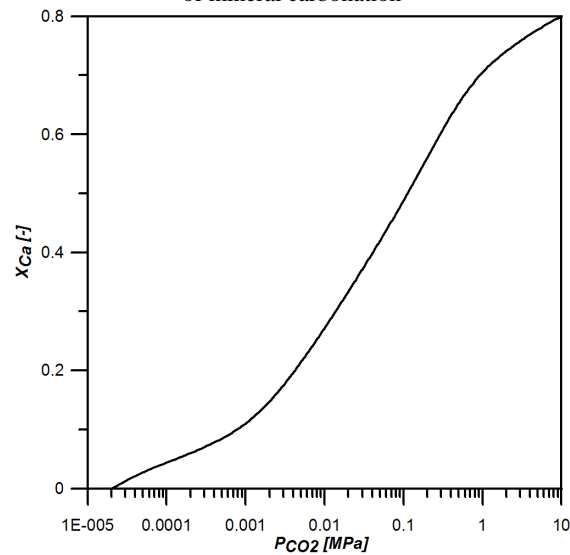


Fig.5. Effect of pressure on fraction of Ca converted into CaCO_3 using indirect method of mineral carbonation

CONCLUSIONS

- The process of carbon dioxide sequestration with the use of artificial rock weathering of calcium silicate (wollastonite) has been described and compared with other processes applied to CO₂ capture.

- It has been shown that the process of indirect sequestration employing acetic acid and being a two stage process, due to separation of SiO₂ gives better results than direct sequestration based on both direct gas-solid carbonation and direct aqueous mineral carbonation.

- Kinetics of extraction of calcium ions has been analyzed, the model proposed and kinetic constants estimated with the use of available experimental data.

This work has been supported in 2007-2010 by the Polish Ministry of Education and Science as a Project PBZ-MEiN-3/2/2006 „Process engineering for the abatement of harmful and greenhouse gas emissions and their utilization”

SYMBOLS

R	- radius of the particle, m
T	- temperature, K
t_d	- conversion time for diffusion controlled process, s
t_r	- conversion time for surface reaction controlled process

REFERENCES

- [1] TEIR S., ELONEVA S., ZEVENHOVEN R., *Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide*, Energy Conv. Man., 2005, 46, 2954-2979.
- [2] PORTIER S., ROCHELLE C., *Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner*, Chem. Geology, 2005, 217, 187-199.
- [3] BROMHAL G. S., SAMS W. N., JIKICH S., ERTEKIN T., SMITH D. H., *Simulation of CO₂ sequestration in coal beds: The effects of sorption isotherms*, Chem. Geology, 2005, 217, 201-211.
- [4] HUIJGEN W.J.J., COMANS R.N.J., *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*, ECN 2004.
- [5] ZEVENHOVEN R., ELONEVA S., TEIR S., *Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage*, Catalysis Today 2006, 115, 73-79.
- [6] HUIJGEN W.J.J., WITKAMP G.J., COMANS R.N.J., *Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process*, Chem. Eng. Sci., 2006, 61, 4242-4251.
- [7] BLENCOE J.G., PALMER D.A., ANOVITZ L.M., BEARD J.S., *Carbonation of calcium silicates for long-term CO₂ sequestration*, 2004, Patent WO 200409043.
- [8] BUTT D.P., LACKNER C.H., WENDT C.H., PARK Y.S., BEJAMIN A., HARRADINE D.M., HOLESINGER Y., RISING M., NOMURE, *A method for permanent disposal of CO₂ in solid form*, World Res. Rev., 1997, 9(3), 324-336.
- [9] MAROTO-VALER M.M., ZHANG Y., KUCHTA M.E., ANDRESEN J.M., FAUTH D.J., *Process for sequestrating carbon dioxide and sulfur oxide*, 2004, Patent WO2004098740.

- [10] KAKIZAWA M., YAMASAKI A., YANAGISAWA Y., *A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid*, Energy, 2001, 26, 341-354.
- [11] LEVENSPIEL O., *Chemical Reaction Engineering*, 1972, Wiley, New York.

JERZY BAŁDYGA, MAREK HENCZKA, KATARZYNA SOKOLNICKA

SEKWESTRACJA DITLENKU WĘGLA POPRZEZ WSPOMAGANĄ CHEMICZNIE KARBONATYZACJĘ MINERAŁÓW

Znaczące zwiększenie światowej emisji gazów cieplarnianych i wynikające z tego zagrożenie wzrostu temperatury na Ziemi stanowiło podstawę poszukiwania i rozwoju metod efektywnej separacji i trwałej izolacji ditlenku węgla od biosfery. Zbiór czynności mających na celu wychwycenie, transport oraz unieszkodliwienie lub trwale zdeponowanie ditlenku węgla nosi nazwę procesu sekwestracji. Ze względu na sposób prowadzenia procesu wyodrębnia się sekwestrację geologiczną oraz bezpośrednią i pośrednią karbonatyzację mineralną.

Sekwestracja geologiczna polega na wstrzyknięciu ditlenku węgla pod powierzchnię ziemi, zazwyczaj do wypełnionego solanką podziemnego zbiornika wodnego lub do wykorzystanych rezerwuarów na polach naftowych. Zasadniczą wadą tej metody jest możliwość powrotnego przedostawania się CO₂ do atmosfery. Wady tej nie posiada sekwestracja dwutlenku węgla poprzez karbonatyzację mineralną opartą na reakcji CO₂ z minerałami zawierającymi tlenki metali i prowadzącą do wytworzenia nierozpuszczalnych węglanów odpowiednich metali, co odpowiada przyspieszonemu procesowi wietrzenia skał. Minerale wykorzystywane w praktyce w tej metodzie powinny zawierać wapń lub magnez. Proces karbonatyzacji bezpośredniej prowadzi się dwiema metodami: jako bezpośrednią reakcję gazowego dwutlenku węgla-ciała stałe lub reakcję dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie z odpowiednim minerałem. Główne ograniczenie dla zastosowania bezpośredniej metody gaz-ciało stałe stanowi bardzo długi czas trwania procesu. Obecność wody w zawieszynie odpowiednich minerałów znacząco zwiększa szybkość bezpośredniej karbonatyzacji. W procesie tym mieszanina minerału wapnia lub magnezu z wodą jest przetwarzana bezpośrednio do odpowiedniego węglanu w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury. W metodzie tej stosuje się najczęściej minerał wollastonit, gdyż krzemiany wapnia są bardziej reaktywne niż krzemiany magnezu, stąd proces karbonatyzacji może być prowadzony pod niższym ciśnieniem, nie przekraczającym 4 MPa.

Proces karbonatyzacji ulega znacznemu przyspieszeniu, gdy zamiast krzemianów metali wykorzystuje się ich tlenki i wodorotlenki. Zjawisko to wykorzystuje się w metodzie pośredniej, w której proces sekwestracji prowadzi się w dwóch etapach. W pierwszym etapie prowadzi się ekstrakcję aktywnych składników z matrycy mineralnej i ich konwersję do tlenków i wodorotlenków, drugi zaś etap stanowi właściwa karbonatyzacja. Początkowo w pierwszym etapie procesu stosowano mocne kwasy i zasady, takie jak HCl, H₂SO₄ i NaOH. W metodzie tej kwas używany do ekstrakcji wapnia lub magnezu z krzemianów musi być mocniejszy od kwasu krzemowego i jednocześnie słabszy od kwasu węglowego, co pozwoli na utworzenie odpowiednich węglanów. Oba te warunki spełnia kwas octowy, którego udział w procesie pośredniej karbonatyzacji rozważa się w niniejszej pracy.

Przedmiotem pracy jest analiza kinetyczna i termodynamiczna procesu pośredniej karbonatyzacji minerałów przy użyciu kwasu octowego. Zaproponowano dwie metody opisu kinetyki przebiegu procesu ekstrakcji zakładające odpowiednio dominujący wpływ dyfuzji przez porowatą warstwę krzemionki oraz reakcji powierzchniowej na szybkość przebiegu procesu. Wykazano, że model zakładający dominujący wpływ kinetyki reakcji powierzchniowej na szybkość konwersji wapnia opisuje lepiej przebieg początkowego etapu przebiegu ekstrakcji wollastonitu. Jednocześnie stwierdzono, że w miarę postępu procesu lepsze wyniki modelowania osiąga się przy zastosowaniu modelu zakładającego dominujący wpływ mechanizmu dyfuzyjnego. Zadowalające wyniki przybliżenia przebiegu procesu ekstrakcji uzyskuje się przy łącznym uwzględnieniu zarówno wpływu dyfuzji, jak i kinetyki reakcji chemicznej. Jednocześnie wykazano, że zwiększenie temperatury i ciśnienia prowadzenia procesu karbonatyzacji mineralnej metodą pośrednią powoduje korzystny wzrost stopnia przemiany aktywnych substancji minerałów.

WŁADYSŁAW MONIUK, RYSZARD POHORECKI

BADANIA SZYBKOŚCI ABSORPCJI CO₂ W WODNYCH ROZTWORACH ETANOLOAMIN

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

Wykonano pomiary szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach N-metylodietanoloaminy i 2-etyloaminoetanolu w reaktorze barbotażowym o pojemności 1 dm³. Na podstawie pomiarów stężenia CO₂ w gazie określono szybkość absorpcji CO₂ w tych roztworach oraz współczynnik przyspieszenia wnikania masy z reakcją chemiczną. Wysokie wartości tego współczynnika świadczą o tym iż wodne roztwory tych etanoloamin mogą być stosowane w procesie oczyszczania gazów od CO₂.

Measurements of the rate of CO₂ absorption into aqueous N-methyldiethanolamine and 2-ethylaminoethanol solutions were carried out in a stirred reactor with capacity 1 dm³. On the basis of the CO₂ concentrations measured in the gas phase, the rate of CO₂ absorption and enhancement factors were calculated. The values of enhancement factor are quite high. It has been concluded, that aqueous solutions of MDEA i EAE may be promising solvents for gas purification from CO₂.

1. WPROWADZENIE

Oczyszczanie gazów syntezowych i odlotowych polega na usunięciu zbędnych, szkodliwych lub uciążliwych domieszek gazowych. W przypadku gazów odlotowych są to substancje, których wydzielenie do atmosfery jest zabronione normami prawnymi w dziedzinie ochrony środowiska (protokół z Kioto, podpisany 11.12.1997r., obowiązujący od połowy lutego 2005r.). Metody oczyszczania gazów syntezowych i odlotowych, stosowane w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku opisano w monografiach Kohla i Riesenfelda [1] oraz Ramma [2]. Obecnie emisja szkodliwych gazów do atmosfery znacznie wzrosła. Do najważniejszych niepożądanych składników usuwanych z gazów syntezowych i odlotowych należą tzw. gazy kwaśne – CO₂ i H₂S. W ciągu ostatniego dwudziestolecia stężenie CO₂ w powietrzu zwiększa się o 0,4% rocznie i wzrosło o 31% od 1750 r. [3].

W Kanadzie, ze wsparciem rządu, utworzono International Test Centre for CO₂ Capture (ITC), grupujące naukowców z Uniwersytetów Regina i Waterloo oraz partnerów przemysłowych [4]. Centrum to wykorzystuje projekty badawcze dotyczące opracowania i rozwoju efektywnych metod wydzielania gazów kwaśnych ze strumieni gazowych.

Absorpcyjne metody oczyszczania gazów syntezowych ze składników kwaśnych należą do najbardziej rozpowszechnionych w praktyce przemysłowej. Poszukuje się wciąż nowych rozpuszczalników fizycznych o większej pojemności absorpcyjnej oraz nowych katalizatorów (aktywatorów) zwiększających szybkość absorpcji z reakcją chemiczną. Spośród nowych rozpuszczalników fizycznych, znaczenie przemysłowe zyskał m.in. węgiel propylenowy. Jako rozpuszczalniki zwiększające szybkość absorpcji z reakcją chemiczną stosuje się wodne roztwory etanoloaminy bądź etanoloaminy jako dodatek do wodnych roztworów węglanów.

Ważnym procesem produkcyjnym w przemyśle chemicznym jest proces syntezy amoniaku. Gaz syntezowy otrzymywany z węgla, ropy naftowej lub gazu ziemnego zawiera znaczne ilości CO₂ (10÷20%). Koszt oczyszczenia gazu z CO₂ stanowi znaczny procent kosztów produkcji amoniaku. Najefektywniejszymi i szeroko stosowanymi metodami oczyszczania gazu syntezowego są metody absorpcji z reakcją chemiczną. Powszechnie stosowany jest proces BENFIELD. Polega on na absorpcji CO₂ w wodnych roztworach KHCO₃/K₂CO₃, zawierających dwuetanoloaminę (DEA). Proces absorpcji prowadzi się pod ciśnieniem 20÷25 bar w temperaturze ok. 100°C.

Na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej prowadzono liczne prace dotyczące absorpcji CO₂ w roztworach węglanów z dodatkiem różnych amin w celu intensyfikacji i modernizacji procesu BENFIELD [5-9].

Przeprowadzone obliczenia symulacyjne pracy kolumny absorpcyjnej w procesie oczyszczania gazu syntezowego z zastosowaniem 2-etyloaminoetanolu (EAE) jako aktywatora wykazały, że można znacznie zmniejszyć wysokość kolumny i uzyskać taki sam stopień zaabsorbowania jak wówczas, gdy stosuje się DEA jako aktywator [9].

Obecnie BASF [10] proponuje oczyszczanie gazu syntezowego z CO₂ poprzez absorpcję w wodnych roztworach N-metylodietanoloaminy (MDEA) zawierających odpowiednie aktywatory, również aminowe. BASF nie ujawnia rodzaju tych aktywatorów. Proces można prowadzić w niższych temperaturach.

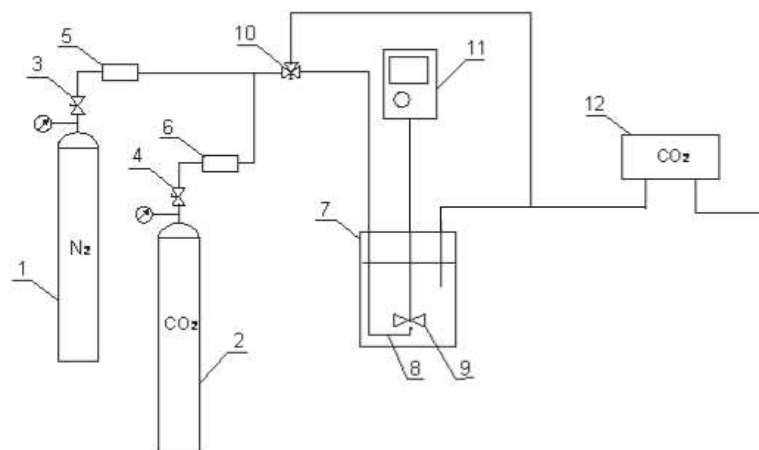
Celem niniejszej pracy było badanie szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach MDEA i EAE.

2. APARATURA I POMIARY

Pomiary szybkości absorpcji CO₂ wykonane zostały w laboratoryjnym reaktorze barbotażowym firmy Autoclave Engineers o pojemności 1 dm³ przedstawionym na rys.1.

Na początku pomiaru, mieszanina gazowa (CO₂ i N₂) z butli gazowych 1, 2 poprzez zawory redukcyjne 3, 4 i mierniki przepływu gazu 5, 6, kierowana była poprzez zawór trójdrożny 10 do analizatora gazowego 12. W ustalonych warunkach pomiarowych (temperatura, ciśnienie, obroty mieszadła) mieszanina gazowa kierowana była przez zawór trójdrożny 10 i bełkotkę 8 pod mieszadło 9. Stężenie CO₂ na wylocie z reaktora mierzone było za pomocą analizatora gazowego 12.

Pomiary wykonano pod ciśnieniem 1,5 bar w temperaturze 20°C÷80°C. Zawartość CO₂ w gazie wlotowym wynosiła 2÷4% obj. Obroty mieszadła zmieniano w zakresie 500÷700 rpm. Stężenie wodnego roztworu MDEA wynosiło odpowiednio: 10, 20 i 30% wag., zaś stężenie wodnego roztworu EAE odpowiednio: 5, 10 i 15% wag.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego

1,2 – butle gazowe; 3,4 – zawory redukcyjne; 5,6 – przepływomierze; 7 – reaktor barbotażowy; 8 – bełkotka; 9 – mieszadło; 10 – zawór trójdrożny; 11 – regulator temperatury, ciśnienia i obrotów mieszadła; 12 – analizator CO₂ (Digital Control Systems, Model 300)

Fig. 1. Scheme of the experimental apparatus

1,2 – gas cylinders; 3,4 – pressure reducing valves; 5,6 – gas flow meters; 7 – stirred reactor; 8 – sparger; 9 – stirrer; 10 – three – way valve; 11 – temperature, pressure and stirrer speed regulators; 12 – CO₂ analyser (Digital Control Systems, Model 300)

3. METODYKA OBLICZEŃ

Na podstawie pomiarów stężenia CO₂ w gazie wlotowym i wylotowym z reaktora określano szybkość absorpcji CO₂ z bilansu.

Z drugiej strony szybkość absorpcji można wyrazić równaniami kinetycznymi:

$$R = N \cdot a_L \quad (1)$$

Gęstość strumienia molowego w procesie absorpcji z reakcją chemiczną wynosi

$$N = k_L^* \cdot c_{Ai} \quad (2)$$

Stężenie CO₂ na powierzchni międzyfazowej wyznaczyć można z prawa Henry'ego

$$p_{Ai} = H \cdot c_{Ai} \quad (3)$$

Ciśnienie cząstkowe CO₂ na powierzchni międzyfazowej wyznaczyć można z porównania gęstości strumieni w fazie gazowej i ciekłej

$$N = k_g (p_{Ao} - p_{Ai}) = k_L^* \cdot c_{Ai} \quad (4)$$

W niniejszej pracy wykorzystano wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie gazowej dla reaktora barbotażowego, podane w pracy [11].

Ponieważ w czasie absorpcji zmienia się ciśnienie cząstkowe CO₂ w gazie, zmienia się również ciśnienie cząstkowe na powierzchni międzyfazowej oraz stężenie CO₂ na powierzchni międzyfazowej c_{Ai} . Powstaje zatem problem, jakie stężenie c_{Ai} podstawić do zależności (4). Problemem tym zajmował się Oyevaar [12]. Rozpatrzył on wstępnie dwa modele przepływu gazu w reaktorze z mieszałem, a mianowicie - model idealnego wymieszania gazu i model tłokowego przepływu gazu. Dla modelu idealnego wymieszania gazu otrzymał wartości powierzchni międzyfazowej o rząd wielkości większe niż dla modelu przepływu tłokowego. Wyznaczone wartości powierzchni międzyfazowej dla modelu tłokowego przepływu gazu zgadzały się z danymi innych autorów, uzyskiwanymi różnymi metodami pomiarowymi. Do dalszych rozważań przyjął on model tłokowego przepływu gazu.

W niniejszej pracy stosowano reaktor barbotażowy z mieszałem, o konstrukcji bardzo zbliżonej do reaktora stosowanego przez Oyevaaara [7], dlatego też przyjęto model tłokowego przepływu gazu i jako średnie ciśnienie cząstkowe gazu przyjęto średnią logarytmiczną z ciśnień cząstkowych gazu na wlocie i wylocie reaktora (analogicznie jak w pracy [7]):

$$p_{Ao} = \frac{p_{Ao(inlet)} - p_{Ao(outlet)}}{\ln \frac{p_{Ao(inlet)}}{p_{Ao(outlet)}}} \quad (5)$$

Ponieważ CO₂ reaguje z aminą, nie można bezpośrednio zmierzyć stałej Henry'ego i współczynnika dyfuzji CO₂ w wodnych roztworach aminy. Dlatego też

korzysta się z metody „analogii N₂O”. Ze względu na identyczne masy molowe CO₂ i N₂O oraz zbliżone wartości objętości molowych w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem normalnym można przyjąć, że [13]:

$$\frac{H}{H^0} = \frac{H_{N_2O}}{H_{N_2O}^0} \quad (6)$$

Wartości stałej Henry’ego dla układu CO₂ – woda obliczano z zależności [13]:

$$H^0 = 23314 \cdot \exp\left(-\frac{1984,8}{T}\right) \quad (7)$$

Wartości stałej Henry’ego dla układu N₂O – woda i N₂O – wodne roztwory MDEA obliczano z zależności podanych w Tabeli 1.

Do obliczania stałej Henry’ego dla układu CO₂ – EAE wykorzystano dane zamieszczone w Tabeli 2, uzyskane metodą „analogii N₂O” [14].

Tabela 1. Wartości stałej Henry’ego dla układu N₂O – woda i N₂O – wodne roztwory MDEA [8]
Table 1. Henry's law constant of N₂O in pure water and in aqueous MDEA solutions [8]

% mass MDEA [kg MDEA/kg solution]	H _{N₂O} [atm m ³ ·kmol ⁻¹]
0	60456·exp(-2178,1/T)
10	38759·exp(-2036,2/T)
20	31231·exp(-1957,2/T)
30	19049·exp(-1787,5/T)

Tabela 2. Wartości ilorazu D_A^{0.5}/H dla układu CO₂ – wodne roztwory EAE w temperaturze 298 K [14]
Table 2. Values of the quotient D_A^{0.5}/H for the system CO₂ – aqueous EAE at temperature 298 K [14]

C _{EAE} [kmol·m ⁻³]	D _A ^{0.5} /H [kmol·Pa ⁻¹ ·m ⁻² ·s ^{-0.5}]
0,90	1,39·10 ⁻¹¹
1,40	1,30·10 ⁻¹¹
1,90	1,24·10 ⁻¹¹
2,50	1,14·10 ⁻¹¹

Współczynnik dyfuzji CO₂ w wodnych roztworach EAE obliczano z zależności:

$$\frac{D_A^0 \cdot \mu^0}{T} = \frac{D_A \cdot \mu}{T} \quad (8)$$

gdzie [13]:

$$D_A^0 = 3,0651 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2196,1}{T}\right) \quad (9)$$

Lepkość wodnego roztworu EAE obliczono z zależności:

$$\log \mu = \sum x_i \cdot \log \mu_i \quad (10)$$

Lepkości czystych składników (H₂O i EAE) zaczerpnięto z pracy [15].

Ponieważ w literaturze brak jest danych dotyczących wpływu temperatury na wartość ilorazu $D_A^{0.5}/H$ dla wodnych roztworów EAE przyjęto, że wpływ temperatury na wartość stałej Henry'ego dla tego układu jest taki sam jak wpływ temperatury na wartość stałej Henry'ego dla układu CO₂ – woda.

$$\frac{H_{(T)}}{H_{298}} = \frac{H_T^0}{H_{298}^0} \quad (11)$$

4. WYNIKI I DYSKUSJA

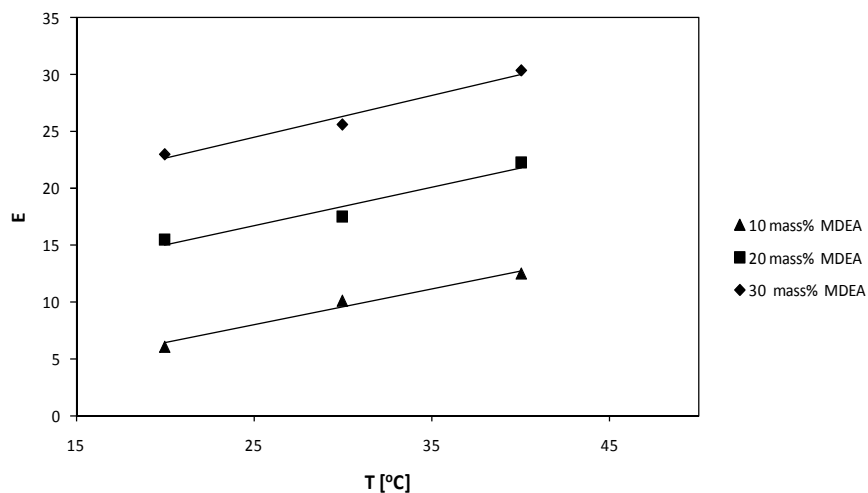
Na podstawie pomiarów szybkości absorpcji CO₂ w wodnych roztworach MDEA i EAE i wykorzystując zależności (1-11) obliczano współczynnik wnikania masy z reakcją chemiczną dla tych układów. Wartości powierzchni międzyfazowej zaczerpnięto z wcześniejszej pracy autorów [16]. Wykorzystując wartości fizycznego współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej, k_L [17] wyznaczano współczynniki przyspieszenia wnikania masy z reakcją chemiczną:

$$E = \frac{k_L^*}{k_L} \quad (12)$$

Na rys.2 i 3 przedstawiono zależność tego współczynnika od temperatury dla różnych stężeń etanoloamin.

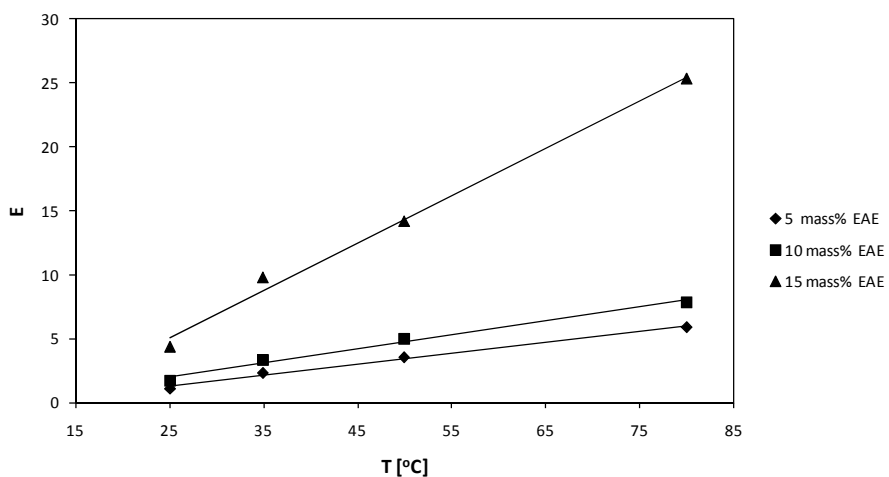
Jak widać uzyskuje się dość wysokie wartości współczynnika przyspieszenia wnikania masy z reakcją chemiczną ($E = 5 - 30$ dla MDEA oraz $E = 2 - 25$ dla EAE). Współczynniki te rosną wraz ze wzrostem temperatury i stężenia aminy. W porównywalnych warunkach (temperatura, stężenie aminy) współczynniki te są zbliżone do siebie dla obu etanoloamin. Wysokie wartości współczynnika E wskazują, że wodne roztwory MDEA i EAE mogą być stosowane w procesach oczyszczania gazów od CO₂.

Jak wspomniano we wprowadzeniu, również wodne roztwory węglanów NaHCO₃ i Na₂CO₃ z dodatkiem EAE jako aktywatora (zamiast DEA) mogą być stosowane jako aktywatory w zmodyfikowanym procesie BENFIELD.



Rys. 2. Zależność współczynnika przyspieszenia wnikania masy od temperatury dla układu CO₂ – wodne roztwory MDEA

Fig. 2. Dependence of the enhancement factor on temperature for the system CO₂ – aqueous MDEA solutions



Rys. 3. Zależność współczynnika przyspieszenia wnikania masy od temperatury dla układu CO₂ – wodne roztwory EAE

Fig. 3. Dependence of the enhancement factor on temperature for the system CO₂ – aqueous EAE solutions

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007 – 2010 jako projekt badawczy zamawiany PBZ-MEiN-3/2/2006 „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i cieplarnianych”.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a_L	- powierzchnia międzyfazowa odniesiona do jednostki objętości cieczy, $m^2 \cdot m^{-3}$ interfacial area per unit volume of liquid
c_{Ai}	- stężenie składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej, $kmol \cdot m^{-3}$ concentration of the absorbed component at the interface
D_A	- współczynnik dyfuzji składnika absorbowanego w cieczy, $m^2 \cdot s^{-1}$ diffusion coefficient of absorber component in the liquid
E	- współczynnik przyspieszenia wnikania masy z reakcją chemiczną enhancement factor
H	- stała Henry'ego, $atm \cdot m^3 \cdot kmol^{-1}$ Henry's constant
k_g	- współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ mass transfer coefficient in the gas phase
k_L	- współczynnik fizycznego wnikania masy w fazie ciekłej, $m \cdot s^{-1}$ physical mass transfer coefficient
k_L^*	- współczynnik wnikania masy z reakcją chemiczną w fazie ciekłej, $m \cdot s^{-1}$ mass transfer coefficient for absorption with chemical reaction in the liquid phase
N	- gęstość strumienia molowego, $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ molar flux
p_{Ai}	- ciśnienie cząstkowe składnika absorbowanego na powierzchni międzyfazowej, bar, atm partial pressure at the interface
p_{Ao}	- ciśnienie cząstkowe składnika absorbowanego w rdzeniu fazy gazowej, bar, atm partial pressure of CO_2
R	- szybkość absorpcji, $kmol \cdot s^{-1}$ absorption rate
T	- temperatura bezwzględna, K absolute temperature
x	- ułamek molowy mole fraction
μ	- lepkość, $mPa \cdot s$ viscosity

INDEKSY GÓRNE I DOLNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

o	- woda water
i	- składnik component
T	- temperatura temperature

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] KOHL.A.L., RIESENFELD F.C., *Oczyszczanie gazu* (tłum. z ang.) WNT, Warszawa, 1965.
- [2] RAMM W.M., *Absorpcja gazow*, Moskwa , Chimija, 1976.
- [3] *Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC)*, IPCC 3rd Assesment Report on Climate Change, Cambridge, Cambridge University Press, 2001.
- [4] WILSON M., TONTIWACHWUTHIKUL P., CHAKMA A., IDEM R., VEAWAB A., AROONWILAS A., GELOWITZ D., HENNI A., MAHNIPEY N., *The international Test Centre of Carbon Dioxide Capture (ITC)*, uregina.ca/ghgt/PDF/papers/posters 367.pd.f, 22 Nov. 2004.
- [5] POHORECKI R., MONIUK W., XOAN DINH TRONG, *Badania absorpcji dwutlenku węgla w wodnych roztworach węglanów potasowych zawierających etyloaminoetanol. I. Badania wstępne*, Inż. Chem. Proc., 1988, 9, 647.
- [6] POHORECKI R., XOAN DINH TRONG., MONIUK W., *Badania absorpcji dwutlenku węgla w wodnych roztworach węglanów potasowych zawierających etyloaminoetanol. II. Zależności kinetyczne dla 2-etyloaminoetanolu*, Inż. Chem. Proc. 1988, 9, 667.
- [7] POHORECKI R., MONIUK W., KRUSZEWSKI J., *Modeliowanie ciepła- i masoobmienna pri oczistkie gazow w procesie sinteza ammiaka*. Inż. Fiz. Żurnał, 1990, 59, 508.
- [8] MONIUK W., POHORECKI R., *Absorption with reaction – industrial scale column simulations*. Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, 1995, 22, 123.
- [9] POHORECKI R., MONIUK W., LASKOWSKI L., XOAN DINH TRONG., *Obliczenia wysokości absorbera do absorpcji CO₂ w roztworze węglanu potasowego zawierającego 2-etyloaminoetanol*. ICh PW, opracowanie dla BP ZA PUŁAWY, Warszawa, 1981.
- [10] BUCKLEIN B., HUGO R., *Process a-MDEA*, Seminarium BASF, Warszawa, 1966.
- [11] VERSTEEG G.F., BLAUWHOFF P.M.M., VAN SWAAIJ W.P.M., *The effect of diffusivity on gas – liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures*. Chem.Eng.Sci., 1987, 42, 1103.
- [12] OYEVAAR M.H., *Gas – liquid contacting at elevated pressures*. Ph.D.Thesis, University Twente, Enschede 1989.
- [13] RINKER E.B., ASHOUR S.S., SANDAL O.C., *Kinetics and modelling of carbon dioxide asorption into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine*. Chem.Eng.Sci., 1995, 50, 755.
- [14] MIMURA T., SUDA T., IWAKI J., HONDA A., KUMAZAWA H., *Kinetics of reaction between carbon dioxide and sterically hindered amines for carbon dioxide recovery from power plant flue gases*. Chem. Eng. Comm., 1998, 170, 245.
- [15] ALVAREZ E., GOMEZ-DIAZ D., LA RUBIA M.D., NAVAZA J.M., *Densities and visosities of aqueous ternary mixtures of 2 – (Methylamino)ethanol and 2-(Ethylamino)ethanol with Diethanolamine, Triethanolamine, N-Methyldiethanolamine, or 2-Amino-1-methyl-1-propanol from 298.15 to 323,15 K*. J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 955.
- [16] MONIUK W., POHORECKI R., ZDRÓJKOWSKI A., *Pomiary powierzchni międzyfazowej w reaktorze barbotażowym z mieszałem*. Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, 1997, 24, 51.
- [17] MONIUK W., POHORECKI R., ZDRÓJKOWSKI A., *Pomiary współczynników wnikania masy w fazie ciekłej w reaktorze z mieszałem*. Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, 1997, 24, 91.

WŁADYSŁAW MONIUK, RYSZARD POHORECKI

INVESTIGATIONS OF THE CO₂ ABSORPTION RATE INTO AQUEOUS ETHANOLAMINES SOLUTIONS.

Absorption methods are the most widespread in commercial practice of industrial gas purification. CO₂ and H₂S removal methods are of special importance because these compounds are present as constituents or impurities in many gaseous mixtures. A number of gas purification processes using absorption methods exist. These processes are based on either physical dissolution of gases in liquids or on dissolution combined with chemical reaction in the liquid phase. The cost of purifying a gaseous mixture is generally very high.

The aim of this work was to carry out measurements of the kinetics of CO₂ absorption into aqueous N-methyldiethanolamine (MDEA) and 2-ethylaminoethanol (EAE) solutions.

Measurements of the rate of CO₂ absorption into aqueous solutions of ethanolamines were carried out in a stirred reactor (Autoclave Engineers Inc.) with capacity $1 \cdot 10^{-3}$ m³. The scheme of experimental apparatus is shown in Fig. 1. The measurements were carried out under 1.5 bar pressure at the temperature range: 20 - 80°C. Other parameters were as follows: stirred speed: 500 - 700 rpm; CO₂ concentration in the gas inlet: 2 - 4 vol%; concentrations - of MDEA: 10, 20 and 30 mass%, EAE: 5, 10 and 15 mass%. The concentration of CO₂ in the gas outlet was measured by CO₂ analyser (Digital Control Systems, Model 300).

On the basis of the CO₂ concentrations measured in the gas phase, the rate of CO₂ absorption, and mass transfer coefficient with chemical reaction, k_L^* , were calculated from relations 1 - 11.

The dependence of the enhancement factors E, defined by Eq. 12 on the temperature (for different values of ethanolamines concentrations is presented in Figs. 2 and 3.

The physical mass transfer coefficient in the liquid phase, k_L and values of interfacial area, a_L , were determined experimentally in our earlier work [16 - 17].

As it is seen, the values of the enhancement factor are quite high and depend on the temperature and MDEA and EAE concentrations. It has been concluded, that aqueous solutions of the MDEA and EAE may be promising solvents in the process of gas purification from CO₂.

MARIOLA CIACH, EUGENIUSZ MOLGA

KINETYKA KATALITYCZNEJ REAKCJI HYDROLIZY MRÓWCZANU METYLU

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechniki Warszawskiej
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

W pracy badano kinetykę odwracalnej reakcji hydrolizy mrówczanu metylu prowadzoną z udziałem homogenicznego katalizatora w postaci roztworu kwasu solnego. W badaniach wykorzystywano układ pomiarowy RC1 Mettler Toledo, którego zasadniczym elementem jest reaktor kalorymetryczny oraz spektrofotometr FTIR – układ React IRTM 4000 Mettler Toledo. Uzyskane w z pomiarów stałe kinetyczne reakcji posłużyły do projektowania działania kolumnowych reaktorów chromatograficznych.

In this study the kinetics for reversible reaction of catalytic hydrolysis of methyl formate has been investigated. The homogeneous catalyst, being a solution of the hydrochloric acid, has been used. A series of experimental investigations has been carried out with use of the RC1 Mettler Toledo reaction calorimeter as well as Mettler Toledo ReactIRTM 4000 FTIR spectrophotometer. The obtained kinetic and equilibrium constants have been utilized to design a periodic as well as continuous chromatographic reactors.

1. WPROWADZENIE

Reakcja hydrolizy mrówczanu metylu została wybrana jako reakcja testująca do badań doświadczalnych działania reaktorów chromatograficznych (reaktora kolumnowego o działaniu okresowym oraz reaktora pierścieniowego o działaniu ciągłym). Wybrana reakcja dobrze charakteryzuje właściwości procesów prowadzonych w reaktorach chromatograficznych – tzn. jest katalityczną reakcją odwracalną, której reagenty wykazują się różnym powinowactwem do fazy stałej.

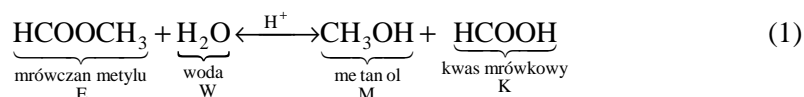
Reakcja ta może być prowadzona w układzie z katalizatorem homogenicznym (występującym w postaci roztworu kwasu solnego) oraz w układzie z katalizatorem heterogenicznym (występującym w postaci żywicy jonowymiennej). Oba te układy znajdują zastosowanie do badań reaktorów chromatograficznych. W przypadku stosowania układu z homogenicznym katalizatorem wypełnienie kolumny reaktora stanowią ziarna adsorbentu (np. węgla aktywnego), a różne powinowactwo obecnych

w mieszaninie reakcyjnej reagentów do adsorbentu umożliwia separację tych reagentów zachodzącą równocześnie z reakcją chemiczną. Usuwanie produktów ze strefy reakcji powoduje całkowite przereagowanie substratu, natomiast rozdzielanie produktów pozwala na ich oczyszczanie bezpośrednio w kolumnie reaktora. W układzie z katalizatorem heterogenicznym, żywica jonowymienna stosowana jako katalizator pełni równocześnie rolę adsorbentu.

Badana reakcja hydrolizy mrówczanu metylu, oprócz zastosowań czysto poznawczych mających na celu określanie sprawności działania reaktorów chromatograficznych, ma również olbrzymie znaczenie praktyczne. Ocenia się, że około 49 % światowej produkcji kwasu mrówkowego jest uzyskiwane z udziałem tej reakcji [1].

2. UKŁAD Z REAKCJĄ HOMOGENICZNĄ

Sumaryczne równanie stechiometryczne rozważanej reakcji ma następująca postać:



Ze względu na otrzymywany w reakcji kwas mrówkowy, reakcja ta może być traktowana jako reakcja autokatalityczna, jednak stężenie jonów H^+ pochodzących z dysocjacji powstającego kwasu mrówkowego jest niewielkie w porównaniu ze stężeniem tych jonów pochodzących z katalizatora (silnego kwasu mineralnego np. HCl). Dlatego w modelowaniu kinetyki rozważanej reakcji prowadzonej z udziałem kwasu jako katalizatora, wpływ efektu autokatalitycznego na przebieg tej reakcji może być pominięty.

Zgodnie z równaniem stechiometrycznym reakcji, dla niezbyt dużych stężeń reagentów i katalizatora, ogólne równanie kinetyczne można zapisać następująco:

$$r = k' c_{\text{H}^+} \left(c_E c_W - \frac{c_M c_K}{K'_e} \right) \quad (2)$$

gdzie k' [$\text{m}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$] jest stałą szybkości reakcji, natomiast K'_e [-] stałą równowagi tej reakcji.

W rozważanym układzie jeden z reagentów (woda) występuje w dużym nadmiarze, dlatego można przyjąć $c_W \approx \text{const}$ i włączyć to stężenie do stałej kinetycznej oraz stałej równowagi reakcji. Ograniczając prowadzenie badań do układów, w których stosowane jest zawsze to samo stężenie katalizatora, można dodatkowo przyjąć, że również $c_{\text{H}^+} \approx \text{const}$ może być włączone do stałej kinetycznej.

Przy tych założeniach, równanie kinetyczne reakcji przybiera następującą postać:

$$r = k \left(c_E - \frac{c_M c_K}{K_e} \right) \quad (3)$$

w którym występują nowe stałe: k [s^{-1}] oraz K_e [mol m^{-3}].

3. UKŁAD Z REAKCJĄ HETEROGENICZNĄ

Stosowanie katalizatora homogenicznego w postaci roztworu mocnego kwasu związane jest z różnymi niedogodnościami, m.in. takimi jak: agresywne środowisko reakcji, które wymusza stosowanie odpowiednich zabezpieczeń aparatury, konieczność kosztownego usuwania kwasu z mieszaniny poreakcyjnej oraz nieopłacalność odzyskiwania katalizatora. Zastosowanie katalizatora heterogenicznego – np. w postaci żywicy jonowymiennej z aktywnymi grupami kwasowymi - umożliwia wyeliminowanie wymienionych niedogodności.

W przypadku stosowania katalizatora heterogenicznego, w badaniu i opisie kinetyki rozważanej reakcji należy zwrócić uwagę na efekty związane z możliwością występowania zewnętrznych i wewnętrznych oporów przenoszenia masy oraz uwzględnić procesy adsorpcji substratów i desorpcji produktów. Do opisu przebiegu reakcji z udziałem katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej mogą być stosowane różne modele: np. model Langmuira-Hinshelwooda, czy model Langmuira-Hinshelwooda/ Hougena-Watsona [2]. W tym przypadku równanie modelowe opisujące kinetykę reakcji ma następującą postać:

$$r = \frac{k \left(a_E a_W - \frac{a_M a_K}{K_e'} \right)}{\left(1 + K_E a_E + K_W a_W + K_M a_M + K_K a_K \right)^2} \quad (4)$$

W większości spotykanych w literaturze prac, dotyczących modelowania kinetyki reakcji estryfikacji oraz reakcji hydrolizy estrów prowadzonych z udziałem żywic jonowymiennych, stosowany jest model quasi-homogeniczny, w którym przyjmuje się, że wpływ adsorpcji na przebieg tych reakcji można być pominięty. Równanie kinetyczne przybiera wtedy postać:

$$r = k \left(a_E a_W - \frac{a_M a_K}{K_e'} \right) \approx k \left(q_E q_W - \frac{q_M q_K}{K_e'} \right) \quad (5)$$

Porównanie modelu quasi-homogenicznego z modelami LH i LH/HW wskazuje, że równanie modelu quasi-homogenicznego uzyskiwane jest z modelu ogólnego - równanie (4) - dla słabej adsorpcji wszystkich reagentów (tzn. małych wartości stałych adsorpcyjnych K_i).

Dla układów niezbyt stężonych, aktywności występujące w równaniu modelu quasi-homogenicznego mogą być zastąpione przez stężenia zaadsorbowanych reagentów – q_i . Dodatkowo, również i w tym przypadku założyć można, że ze względu na nadmiar wody w układzie stężenie $q_w \approx const$ może być włączone do stałej szybkości reakcji i stałej równowagi chemicznej. Natomiast dla liniowej równowagi adsorpcji dla każdego z reagentów: $q_i = K_i c_i$, również stałe równowagi adsorpcyjnej K_i mogą być włączone do stałych k' oraz K_e' i równanie kinetyczne reakcji przybiera wtedy następującą postać:

$$r = k_{het} \left(c_E - \frac{c_M c_K}{K_{e,het}} \right) \quad (6)$$

Należy zauważyć, że podobieństwo zapisu równań kinetycznych dla reakcji z homogenicznym i heterogenicznym katalizatorem jest czysto formalne, dlatego wartości stałych - k , K_e opisujących reakcję z katalizatorem homogenicznym oraz stałych - k_{het} , $K_{e,het}$ dla reakcji z katalizatorem heterogenicznym są oczywiście różne. Jeżeli w równaniu (6) szybkość reakcji r [$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$] przedstawiana jest w przeliczeniu na jednostkę masy katalizatora to stałą szybkości reakcji k_{het} wraża się w [$\text{m}^3 \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$], natomiast stałą $K_{e,het}$ w [mol m^{-3}].

4. UKŁAD POMIAROWY

Na tym etapie prac, celem omawianych badań było wyznaczenie stałych w modelu kinetycznym dla reakcji hydrolizy mrówczanu metylu prowadzonej z udziałem homogenicznego katalizatora (roztwór kwasu solnego).

W badaniach kinetyki rozważanej reakcji wykorzystano układ pomiarowy RC1 Mettler Toledo, którego zasadniczą częścią jest reaktor kalorymetryczny. Układ ten umożliwia obserwację przebiegu reakcji poprzez pomiar efektu cieplnego tej reakcji. W wykonywanych pomiarach, do ilościowej oceny postępu reakcji poprzez określanie chwilowego składu mieszaniny reakcyjnej zastosowano dodatkowo spektrofotometr FTIR – układ ReactIR™ 4000 Mettler Toledo. Widok stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys.1, natomiast schemat zasadniczej części układu pomiarowego, którą stanowi reaktor kalorymetryczny podano na rys.2.

Dla reakcji biegnących z efektem cieplnym (zarówno egzo- jak i endo-termicznych), reaktor kalorymetryczny umożliwia wykonywanie precyzyjnego bilansu ciepła dla mieszaniny reakcyjnej. Poprzez ciągły pomiar temperatury w reaktorze – T_R oraz temperatury w płaszczu chłodzącym – T_A , z bilansu ciepła możliwe jest określenie chwilowego efektu cieplnego reakcji – Q_R . Wielkości Q_R określano z ogólnego równania bilansującego wszystkie strumienie ciepła dostarczane i odbierane od mieszaniny reakcyjnej:

$$Q_R + Q_C + Q_{stir} = Q_A + Q_{ins} + Q_F + Q_{dos} + Q_{loss} + Q_{solv} \quad (7)$$

gdzie:

- Q_R - strumień ciepła generowany przez reakcję chemiczną [W]
- Q_C - strumień ciepła generowany przez grzałkę kalibracyjną [W]
- Q_{stir} - strumień ciepła generowany przez mieszadło [W]
- Q_F - strumień ciepła przenoszony przez ściankę reaktora [W]
- Q_{loss} - strumień strat ciepłych do otoczenia przez pokrywę [W]
- Q_{dos} - strumień ciepła związany z dozowaniem składników [W]
- Q_{ins} - szybkość akumulacji w elementach stałych reaktora [W]
- Q_A - szybkość akumulacji energii w mieszaninie reakcyjnej [W]
- Q_{solv} - efekt cieplny rozpuszczania (rozcieńczenia) [W]



Rys.1. Widok stanowiska pomiarowego
Fig.1.Experimental set-up

Dla rozważanej reakcji prowadzonej metodą okresową, ogólne równanie bilansu ciepła reaktora upraszcza się do następującego równania roboczego:

$$Q_R = Q_A + Q_{ins} + Q_F + Q_{loss} \quad (8)$$

gdzie poszczególne jego elementy obliczane są następująco:

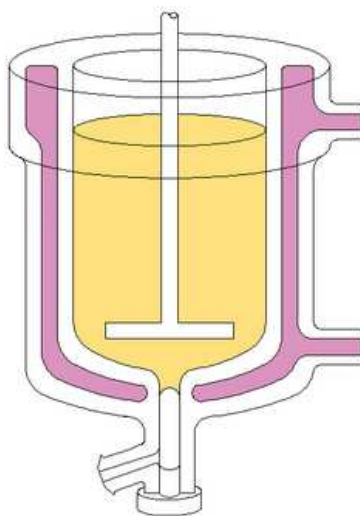
$$Q_F = UA(T_R - T_A) \quad (9)$$

$$Q_{loss} = (UA)_{loss} (T_R - T_o) \quad (10)$$

$$Q_A = m_R c_p \frac{dT_R}{dt} \quad (11)$$

$$Q_{ins} = m_{ins} c_{p,ins} \frac{dT_R}{dt} \quad (12)$$

Podczas trwania pomiaru mierzono: T_R , T_A , T_o , dT_R/dt . Z równania bilansowego określano chwilowe wartości – Q_R , wykorzystując wyznaczone w pomiarach kalibracyjnych wielkości iloczynu współczynnika przenikania ciepła i powierzchni wymiany ciepła dla płaszcza – (UA) oraz wartości tego iloczynu dla strat ciepła przez pokrywę reaktora – $(UA)_{loss}$.



Rys.2.Schemat reaktora kalorymetrycznego
Fig.2. Vessel of the reactive calorimeter

Poprzez całkowanie chwilowego efektu cieplnego reakcji Q_R uzyskiwano całkowitą ilość ciepła wydzielonego (pobranego) w reakcji:

$$\Delta H_T = \int_0^{t_k} Q_R(t) dt \quad (13)$$

gdzie t_k jest czasem prowadzenia reakcji.

Z udziałem wartości ΔH_T , po uwzględnieniu liczby moli przereagowanego estru Δn_E , wyznaczyć można molowe ciepło reakcji:

$$\Delta H_E = \frac{\Delta H_T}{\Delta n_E} \quad (14)$$

a następnie chwilową szybkość reakcji (szybkość hydrolizy estru):

$$R_E(t) = \frac{Q_R(t)}{\Delta H_E} \quad (15)$$

oraz chwilowy stopień przemiany estru:

$$\alpha_E(t) = \frac{\int_0^t Q_R(t) dt}{\Delta H_E n_{E,0}} \quad (16)$$

Wykorzystując wyznaczone wartości chwilowego stopnia przemiany możliwe jest określenie chwilowej zawartości każdego z reagentów w mieszaninie reakcyjnej podczas trwania reakcji:

$$n_E(t) = n_{E,0} (1 - \alpha(t)) \quad (17)$$

$$n_M(t) = n_{E,0} - n_E(t) = n_{E,0} \alpha(t) \quad (18)$$

$$n_K(t) = n_{E,0} - n_E(t) \quad (19)$$

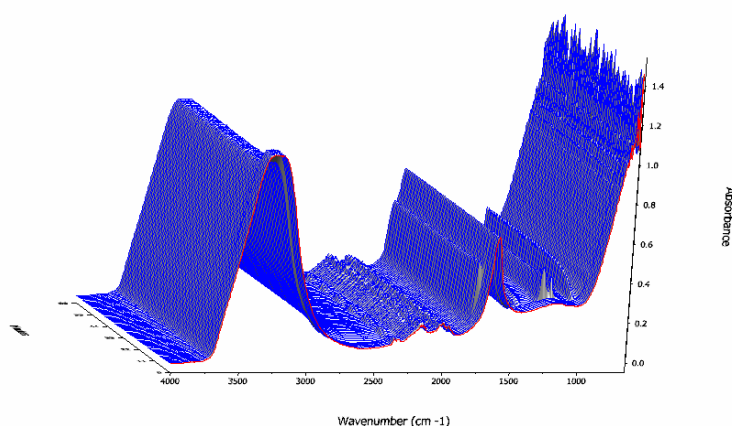
a następnie odpowiednie stężenia każdego z reagentów wg zależności:

$$c_i(t) = \frac{n_i(t)}{V_R} \quad (20)$$

Z przedstawionej analizy wynika, że zastosowanie reaktora kalorymetrycznego umożliwia wyznaczanie zarówno chwilowej szybkości reakcji jak i chwilowych stężeń reagentów jedynie na podstawie pomiarów temperatury. Pozwala to na prowadzenie badań kinetycznych metodą nieinwazyjną, tzn. bez konieczności pobierania próbek podczas trwania reakcji, co może mieć duże znaczenie w przypadku reakcji szybkich i/lub niebezpiecznych oraz w przypadku prowadzenia reakcji z udziałem agresywnych lub łatwo-lotnych reagentów. Należy jednak zwrócić uwagę, że dla reakcji odwracalnej, w chwili zakończenia przebiegu reakcji – t.j. po osiągnięciu stanu równowagi chemicznej, gdy mierzony chwilowy efekt cieplny reakcji Q_R jest zerowy - wartości $n_{E,0}$ oraz Δn_E nie są sobie równe, a wyznaczony dla tego stanu równowagowy stopień przemiany - $\alpha_{E,r}$ przyjmuje wartości mniejsze

od jedności: $\alpha_{E,r} < 1$. W takich przypadkach, ilość przereagowanych substratów (wartość Δn_E) musi być wyznaczana przy wykorzystaniu niezależnej metody analitycznej przez oznaczenie równowagowego stężenia któregoś z reagentów (np. za pomocą analizy chromatograficznej lub pomiaru konduktometrycznego). Również obserwacja postępu reakcji za pomocą spektrofotometru FTIR, musi wykorzystywać niezależny pomiar kalibracyjny, który wykonywany jest co najmniej dla jednego znanego składu mieszaniny reakcyjnej (najczęściej w stanie równowagi chemicznej).

Stosowany równolegle w tych badaniach, układ pomiarowy ReactIRTM umożliwia ciągle skanowanie mieszaniny reakcyjnej w szerokim zakresie długości fal od promieniowania widzialnego do podczerwieni (dla wartości liczb falowych zmieniających się w zakresie od 1000 do 4000 cm^{-1}). Typowe widmo zmierzone dla badanej reakcji przedstawiono na rys.3. Na widmo to składają się wartości absorbancji mieszaniny reakcyjnej zmierzone w czasie trwania reakcji dla różnych wartości długości fal (liczb falowych). Na wykresie przedstawionym na rys.3 wyróżnić można charakterystyczne maksima absorbancji uzyskane dla różnych wartości liczb falowych. Maksima te związane są z odpowiednimi wiązaniami, więc pozwalają na identyfikację składników mieszaniny reakcyjnej. Natomiast wartości mierzonego sygnału są proporcjonalne do stężenia substancji zawierających te wiązania. Z wykorzystaniem widm charakteryzujących czyste składniki tworzące mieszaninę reakcyjną możliwe jest określanie chwilowych stężeń poszczególnych reagentów podczas trwania reakcji.



Rys.3. Widmo absorbancji mierzonej dla badanej reakcji

Fig.3. Spectrum of absorbance measured for reacting mixture at different time moments and at different wave numbers

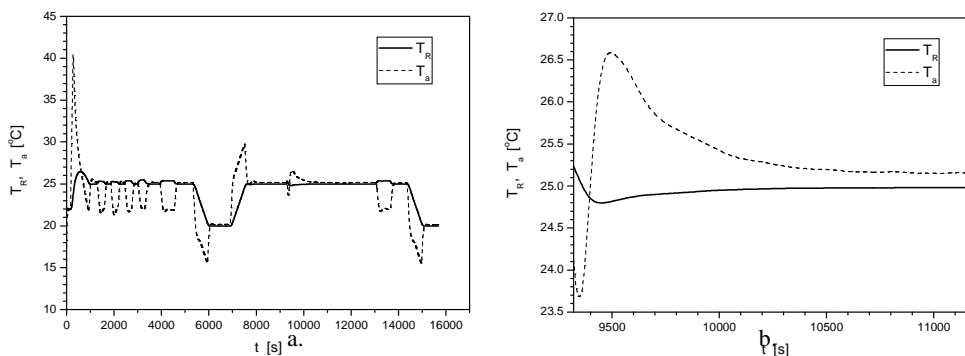
5. WYNIKI POMIARÓW

Ponieważ procesy chromatografii reaktywnej prowadzone są najczęściej w temperaturze otoczenia, wszystkie pomiary kinetyki reakcji przeprowadzono w temperaturze 25°C i nie badano wpływu temperatury na przebieg wybranej reakcji.

Pomiary prowadzono w następujący sposób:

- do reaktora wypełnionego wodą dodawano określoną ilość kwasu solnego i wykonywano pomiar kalibracyjny w celu wyznaczenia wartości iloczynu (UA),
- do reaktora dodawano odpowiednią ilość mrówczanu metylu - n_{E0} , tak aby stężenie początkowe tego estru w mieszaninie reakcyjnej wynosiło c_{E0} ,
- prowadzono reakcję, aż do osiągnięcia stanu równowagi chemicznej,
- podczas prowadzenia reakcji zdejmowano widmo absorbancji,
- wykonywano pomiar kalibracyjny w celu wyznaczenia wartości iloczynu (UA).

Przykładowe profile temperatury mierzone podczas całego pomiaru przedstawiono na rys.4a, natomiast powiększoną część tego wykresu dla samej reakcji na rys.4b. Obserwacja rys.4b wskazuje, że badana reakcja jest reakcją endotermiczną, ponieważ w celu utrzymania zadanej temperatury mieszaniny reakcyjnej, temperatura cieczy cyrkulującej w płaszczu $-T_A$ musi być większa niż temperatura $-T_R$.



Rys.4. Profile temperatury w reaktorze T_R i w płaszczu T_A mierzone podczas całego pomiaru (a) oraz podczas reakcji (b)

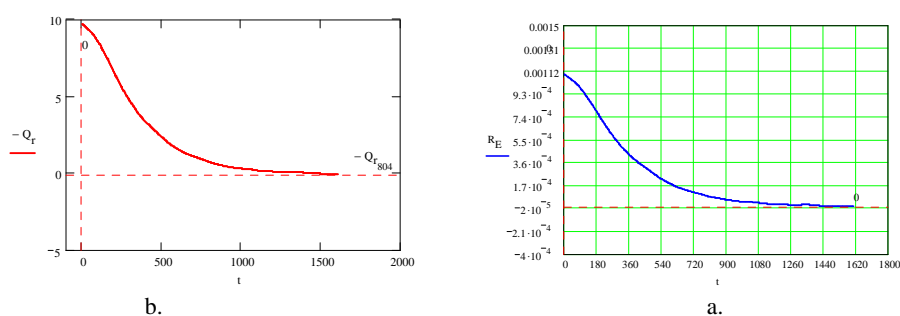
Fig.4. Temperatures T_R and T_A measured during the whole experiment (a) as well as during the reaction progress (b)

Następnie, z bilansu ciepła dla reaktora – wg. równania (8) – wyznaczono chwilowy efekt cieplny procesu – Q_R [W], a z pomocą równania (15) chwilowe wartości szybkości reakcji (szybkości hydrolizy estru) R_E [mol/s]. Stężenia reagentów w stanie równowagi chemicznej wyznaczono niezależnie metodą chromatograficzną. Określono w ten sposób liczbę moli przereagowanego estru - Δn_E . Obliczone z równania (14) molowe ciepło reakcji wynosi: $\Delta H_E = 8800$ [J/mol], a chwilową szybkość reakcji – R_E wyznaczono z równania (15). Uzyskane z pomiarów zależności Q_R oraz R_E od czasu reakcji przedstawiono na rys.5a i 5b, natomiast zależność stopnia przereagowania estru oraz jego stężenia od czasu na rys.6a i 6b. Znajomość

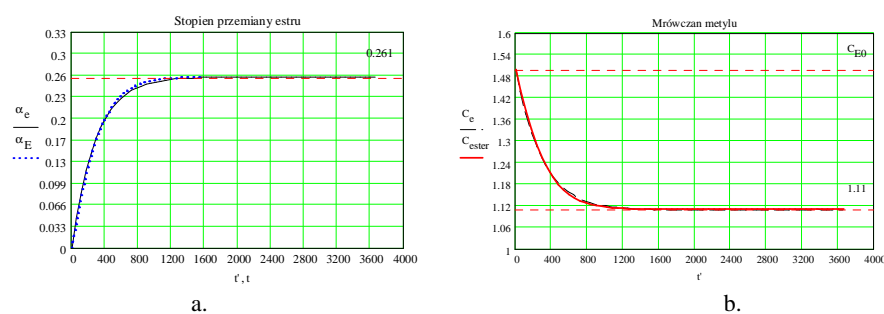
chwilowych wartości szybkości reakcji oraz stężeń reagentów umożliwia opis kinetyki badanej reakcji.

Na wykresie rys.6a zamieszczono porównanie wartości stopnia przereagowania estru uzyskanych z pomiarów prowadzonych z udziałem reaktora kalorymetrycznego oraz spektrofotometru wykorzystującego metodę FTIR. Stwierdzono bardzo dobrą zgodność danych uzyskiwanych z pomiarów kalorymetrycznych i pomiarów FTIR.

Natomiast profile stężeń reagentów biorących udział w reakcji wyznaczone z niezależnych pomiarów z udziałem spektrofotometru FTIR przedstawiono na rys.7.



Rys. 5. Chwilowy efekt cieplny reakcji (a) oraz chwilowa szybkość reakcji (b)
Fig. 5. Heat generated during the reaction progress (a), the conversion ester rate (b)



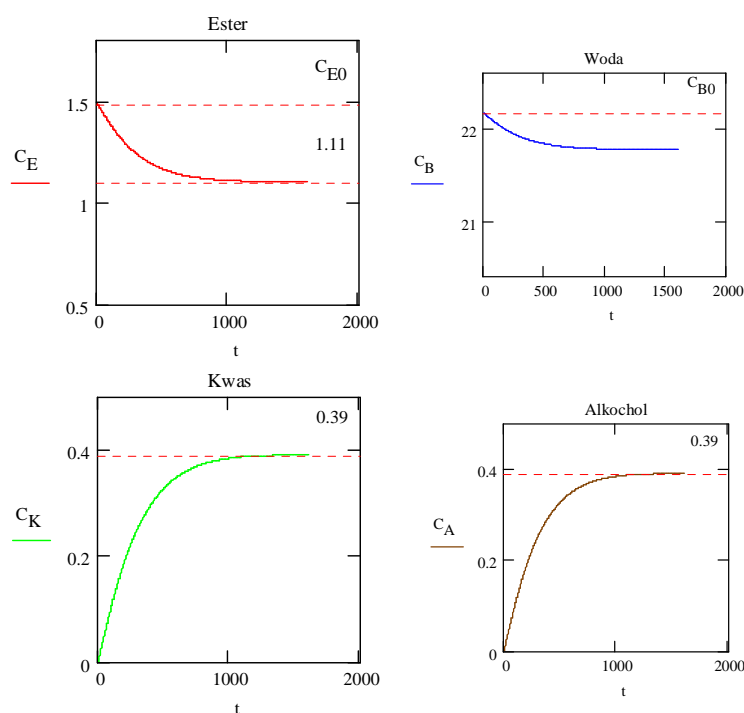
Rys.6. Porównanie wartości stopnia przemiany estru uzyskanych z pomiarów w reaktorze kalorymetrycznym RC1 oraz spektrofotometrze FTIR (a), porównanie stężeń estru podczas przebiegu reakcji uzyskanych z pomiaru i obliczonych z udziałem modelu kinetycznego (b)
Fig.6. Comparison of the values of ester conversion obtained from measurements carried out with a RC1 reaction calorimeter and with a spectrophotometer FTIR, respectively (a), comparison of the experimental and calculated values of the ester concentration, respectively (b)

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z pomiarów przeprowadzonych w reaktorze kalorymetrycznym wyznaczono molowe ciepło badanej reakcji hydrolizy wynoszące $\Delta H_E = 8880$ [J/mol], natomiast z udziałem niezależnej analizy chromatograficznej wyznaczono skład mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi chemicznej: $\alpha_r = 0,26$ [-] oraz stałą równowagi chemicznej: $K_e = 0,137$ [mol dm⁻³].

Analiza przebiegów stężeń reagentów uzyskanych z reaktora kalorymetrycznego oraz spektrofotometru FTIR umożliwiła wyznaczenie wartości stałej szybkości reakcji występującej w równaniu kinetycznym (3), które wynoszą odpowiednio: $k = 7,02 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ oraz $k = 6,92 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$. Uzyskane wyniki wskazują na bardzo dobrą zgodność i spójność obu stosowanych metod pomiarowych. Należy zauważyć, że wyznaczone stałe są słuszne jedynie dla stosowanego w pomiarach stężenia katalizatora, które wynosiło $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Porównanie doświadczalnych i obliczonych krzywych stężeniowych, przedstawione na rys.6b, wskazuje na dobrą dokładność dopasowania krzywych doświadczalnych i obliczonych z udziałem opracowanego modelu. Należy zauważyć, że w obu metodach badania kinetyki wybranej reakcji wartości uzyskanych stałych k oraz K_e zależą bezpośrednio od dokładności oznaczeń stężeń reagentów w stanie równowagi chemicznej. Dlatego niezawodności stosowanej metody analizy należy poświęcić wiele uwagi. W omawianym przypadku bezpośrednia analiza chromatograficzna mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi była utrudniona z powodu obecności silnego kwasu (HCl). Dlatego, specjalnie na użytek tych badań opracowano specjalną metodę prowadzenia tej analizy - z mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi ekstrahowano organiczne reagenty do niemieszającego się z wodą rozpuszczalnika (heksanu), a następnie oznaczano stężenia tych reagentów z wykorzystaniem chromatografu gazowego.



Rys.7. Stężenia reagentów wyznaczone z wykorzystaniem spektrofotometru FTIR

Fig.7. Reactant concentrations determined with use of a spectrophotometer FTIR

Praca wykonana w ramach realizacji projektu badawczego: MEiN 1 T09C 023 30. Autorzy pragną podziękować Panu Arturowi Zajęcowi za znaczący i konstruktywny udział w prowadzeniu badań i obliczeń.

OZNACZENIA - SYMBOLS

A	– powierzchnia wymiany ciepła, m^2 heat transfer surface area
a	–aktywność stężeniowa, $mol\ m^{-3}$ activity
c	–stężenie molowe, $mol\ m^{-3}$ molar concentration
c_p	–ciepło właściwe, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ specific heat capacity
c_p	–ciepło właściwe, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ specific heat capacity
k	–stała szybkości reakcji, s^{-1} reaction rate constant
K_e	–stała równowagi chemicznej, $mol\ m^{-3}$ chemical equilibrium constant
m	–masa, kg mass
n	–liczba moli, mol number of moles
Q	– strumień ciepła, W heat flux
r	–szybkość reakcji, $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$ reaction rate
R	–szybkość przemiany, $mol\ s^{-1}$ conversion rate
U	– współczynnik przenikania ciepła, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ overall heat transfer coefficient
T	– temperatura, K temperature
α	–stopień przemiany, conversion
ΔH_T	–entalpia, J enthalpy
ΔH_E	– ciepło reakcji, $J\ mol^{-1}$ reaction molar enthalpy

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

A	–płaszcz jacket
E, W, M, K	–ester, woda, metanol, kwas mrówkowy ester, water, metanol, formic acid
R	–reaktor, reakcja reactor, reaction

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] REUTMANN W., KIECZKA H., *Formic acid*, in B. Elvers, S. Hawkins (Ed.) *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 12, Wiley-VCH, 1989.
- [2] MOLGA E., *Procesy adsorpcji reaktywnej - reaktory adsorpcyjne i chromatograficzne*, WNT, Warszawa, 2008.

MARIOLA CIACH, EUGENIUSZ MOLGA

KINETICS OF THE CATALYTIC HYDROLYSIS OF METYL FORMATE

In these studies the kinetics of hydrolysis of methyl formate has been investigated. The considered reaction can be used to test the operation of chromatographic reactors.

Hydrolysis of methyl formate can be carried out with the homogeneous catalyst (strong mineral acids – e.g. as HCl - are usually applied) or with the heterogeneous catalyst, being usually the ion exchange resin. The considered reaction is a reversible one, so it is particularly useful for testing the reactive chromatography process, because a removal of products from the reaction zone increases the reaction productivity and simultaneously a chromatographic separation helps to improve a purity of products.

The reaction kinetics has been investigated with use of the RC1 Mettler Toledo reaction calorimeter and the ReactIRTM Mettler Toledo FTIR spectrophotometer. A series of experiments has been carried out at isothermal conditions ($T_R = 25^\circ\text{C}$) and for constant concentration of the catalyst. Reactant concentrations during the reaction progress have been determined with both applied methods. Content of the reaction mixture at the chemical equilibrium has been found with an independent chromatographic analysis elaborated for this purpose. Basing on these results the equilibrium constant K_e as well as the reaction rate constant k have been determined.

It has been found that reactant concentration profiles determined with a reaction calorimeter and a FTIR spectrophotometer are very similar. Comparison of the concentration profiles obtained from the experimental measurements and those calculated with use of the elaborated model indicates a good accuracy of predictions.

MAŁGORZATA KLEJNY, ZDZISŁAW JAWORSKI, BARBARA ZAKRZEWSKA,
ŁUKASZ GRALLA

ZASTOSOWANIE ROZSZERZONEGO MODELU UNIQUAC DO OPISU RÓWNOWAGI PROCESU KARBONIZACJI W TECHNOLOGII SODY AMONIAKALNEJ. WSPÓŁCZYNNIKI AKTYWNOŚCI W FAZIE CIEKŁEJ

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Politechnika Szczecińska,
Al. Piastów 42, 70-065 Szczecin

Zaprezentowano literaturowe dane doświadczalne równowagi ciecz – ciało stałe dla układu $\text{NaHCO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, dla temperatury w zakresie od 288,15 do 323,15 K. Poprzez zastosowanie rozszerzonego modelu UNIQUAC wyznaczono współczynniki aktywności. Dane oraz wyniki przedstawiono w formie graficznej.

The liquid – solid equilibria are presented for literature data on the $\text{NaHCO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ systems in the temperature range 288,15 – 323,15 K. An extended UNIQUAC model is used to calculate the mean activity coefficients. The literature data and results are presented in form of graphs.

1. WPROWADZENIE

Karbonizacja solanki amoniakalnej jest podstawowym procesem w produkcji sody amoniakalnej metodą Solvaya. Proces ten zachodzi w kolumnach karbonizacyjnych, w których mieszanina reakcyjna składa się z 3 faz: stałej, ciekłej i gazowej. Ilość wytrącanego bikarbonatu sodowego można w przybliżeniu określić na podstawie szczegółowej analizy zachowania się układu oraz poprzez określenie wpływu różnych czynników na stan równowagi. Istnieją różne typy modeli służących do opisu równowagi dla elektrolitów, np. model Pitzera [1], który charakteryzuje się dużą ilością parametrów, czy też mniej złożony, ale równie skuteczny model UNIQUAC w wersji rozszerzonej [2, 3].

Celem niniejszej pracy jest zastosowanie rozszerzonego modelu UNIQUAC do wyznaczenia współczynników aktywności składników fazy ciekłej układów trójskładnikowych w produkcji sody amoniakalnej. Do wyznaczenia danych

równowagowych wybranych układów konieczna jest znajomość współczynników aktywności. Dane oraz parametry modelu służące do ich wyznaczenia zostały zaczerpnięte z dostępnej literatury [3–7] i następnie przedstawione w postaci graficznej.

2. RÓWNOWAGA TEMODYNAMICZNA PROCESU KARBONIZACJI

Do opisu stanu równowagi jonowej stosuje się średni potencjał chemiczny, μ_{\pm} , oraz średnią aktywność molalną, $a_{m_{\pm}}$, jonów elektrolitu w roztworze. Wyrażone są one za pomocą równań (1) i (2), gdzie: $\nu = \nu_+ + \nu_-$, [1].

$$\mu_2 = \nu\mu_{\pm} = \nu\mu_{\pm}^{\theta} + RT \ln \left(\frac{a_{m_{\pm}}}{m^{\theta}} \right)^{\nu} \quad (1)$$

$$a_{m_{\pm}} = \left(a_{m_+}^{\nu_+} \cdot a_{m_-}^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} = \left(m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} \cdot \left(\gamma_{m_+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{m_-}^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} = m_{\pm} \cdot \gamma_{m_{\pm}} \quad (2)$$

Jak wynika z powyższych równań wystarczy znajomość średniego stężenia w roztworze, m_{\pm} , oraz średniego współczynnika aktywności, $\gamma_{m_{\pm}}$, aby wyznaczyć średnią aktywność wodnych roztworów elektrolitów.

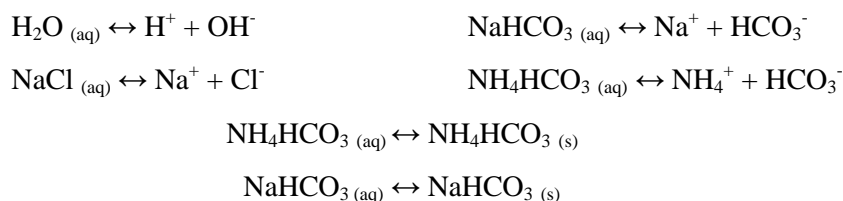
W procesie karbonizacji mamy do czynienia z absorpcją dwutlenku węgla przez roztwór solanki amoniakalnej. Sumaryczną reakcję tego procesu można zapisać w następujący sposób [8]:

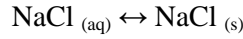


Jednak w rozważaniach nad zależnościami równowagowymi przyjmuje się, że proces ten w roztworze wodnym można wyrazić równaniem (4), [8].



Niniejsza praca jest etapem początkowym matematycznego opisu równowag w analizowanym procesie. W związku z tym, aby w końcowym efekcie dojść do opisu ilościowego równowagi, który jest układem 5-składnikowym, należy najpierw sprawdzić jak zachowują się kolejne sole w układach 3-składnikowych. W tym etapie zajęto się dwoma układami: (1) $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ oraz (2) $\text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, w których występują następujące równowagi jonowe oraz fazowe:





3. MODEL TERMODYNAMICZNY

Do opisu równowagi ciecz – ciało stałe w niniejszej pracy posłużono się rozszerzonym modelem UNIQUAC, którego ogólną postać przedstawiono za pomocą równania (5), [2].

$$G^E = G_K^E + G_R^E + G_{D-H}^E \quad (5)$$

Model ten składa się z 3 członów uwzględniających: kształt i rozmiar cząstek, G_K^E , siły ich wzajemnego oddziaływania, G_R^E , oraz moc elektrolitów, G_{D-H}^E .

Współczynnik aktywności składnika i , γ_i , określono za pomocą zależności (6), [2]. W rozszerzonym modelu UNIQUAC zależy on przede wszystkim od objętościowego i powierzchniowego współczynnika czystego składnika oraz od parametru energetycznego dla każdej pary ij składników.

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (6)$$

Jako że wyznaczony z członu Debye – Hückela współczynnik aktywności jest asymetryczny, dla pozostałych 2 członów uwzględniono równania (7) i (8), [2].

$$\ln \gamma_i^{\infty,K} = 1 + \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) - \frac{r_i}{r_w} - \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \left[1 + \ln \left(\frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) - \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right]^2 \quad (7)$$

$$\ln \gamma_i^{\infty,R} = q_i \cdot [1 - \ln(\Psi_{wi}) - \Psi_{iw}] \quad (8)$$

Asymetryczny współczynnik aktywności składnika i oraz symetryczny dla wody wyznaczono kolejno z równań (9) i (10).

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^K - \ln \gamma_i^{\infty,K} + \ln \gamma_i^R - \ln \gamma_i^{\infty,R} + \ln \gamma_i^{*,D-H} \quad (9)$$

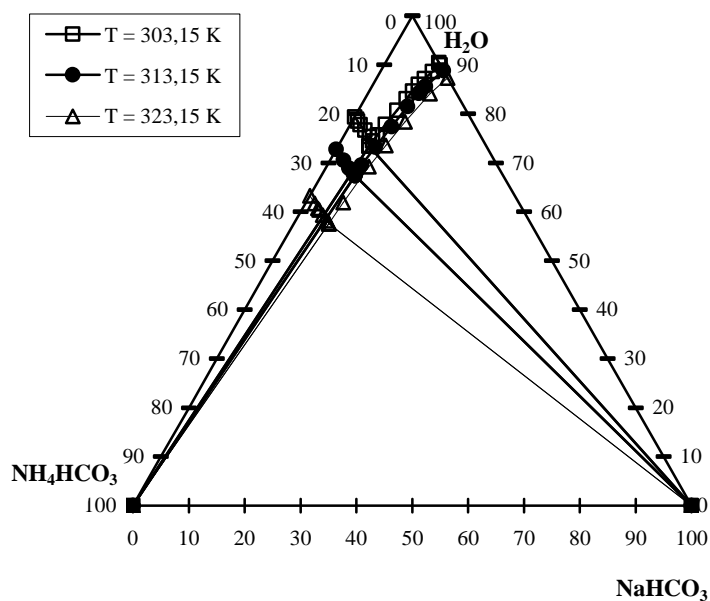
$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^K + \ln \gamma_w^R + \ln \gamma_w^{D-H} \quad (10)$$

Z otrzymanych współczynników aktywności poszczególnych jonów średnie współczynniki aktywności molalnej wyznaczono za pomocą równania (11), [9].

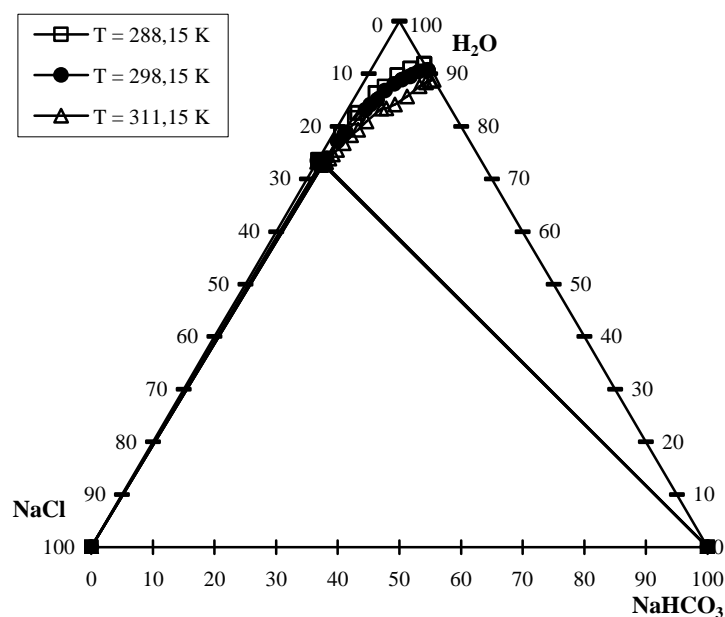
$$\gamma_{m\pm} = (\gamma_{m+}^{\nu+} \cdot \gamma_{m-}^{\nu-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (11)$$

4. OPRACOWANIE DANYCH LITERATUROWYCH

Poniżej w formie graficznej zaprezentowano izotermy rozpuszczalności w stanie równowagi ciecz – ciało stałe dla układu: (1) $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ oraz (2) $\text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ dla temperatury w zakresie od 288,15 do 323,15 K. Składy mieszanin wyrażono w % masowych. Dane równowagowe, które posłużyły do sporządzenia rys. 1 i 2 zaczerpnięto z prac [5 – 7].



Rys.1. Izotermy rozpuszczalności układu $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$
 Fig.1. Solubility isotherms in the $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system



Rys.2. Izotermy rozpuszczalności układu $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$
 Fig.2. Solubility isotherms in the $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ system

W Tabelach 1 i 2 przedstawiono literaturowe dane parametrów u_{ji}^0 , u_{ji}^T oraz współczynników r , q modelu dla poszczególnych składników w danym układzie, które zaczerpnięto z prac [3, 4].

Tabela 1. Współczynniki u_{ji}^0 , u_{ji}^T do wyznaczenia parametru energetycznego u_{ji} modelu [3, 4]
 Table 1. u_{ji}^0 , u_{ji}^T parameters for calculating the UNIQUAC interaction energy parameters [3, 4]

Układ 1: $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$				Układ 2: $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$			
Składnik i	Składnik j	u_{ji}^0	u_{ji}^t	Składnik i	Składnik j	u_{ji}^0	u_{ji}^t
H_2O	H_2O	0	0	H_2O	H_2O	0	0
H_2O	Na^+	733,2863	0,48719	H_2O	Na^+	733,2863	0,48719
H_2O	NH_4^+	52,7305	0,5092	H_2O	Cl^-	1523,393	14,631
H_2O	HCO_3^-	577,0502	-0,38795	H_2O	HCO_3^-	577,0502	-0,38795
Na^+	Na^+	0	0	Na^+	Na^+	0	0
Na^+	NH_4^+	384,051	-0,5545	Na^+	Cl^-	1443,23	15,635
Na^+	HCO_3^-	1101,92	1,829	Na^+	HCO_3^-	1101,92	1,829
NH_4^+	NH_4^+	0	0	Cl^-	Cl^-	2214,81	14,436
NH_4^+	HCO_3^-	505,545	-0,008	Cl^-	HCO_3^-	1736,62	14,035
HCO_3^-	HCO_3^-	771,038	-0,0198	HCO_3^-	HCO_3^-	771,038	-0,0198

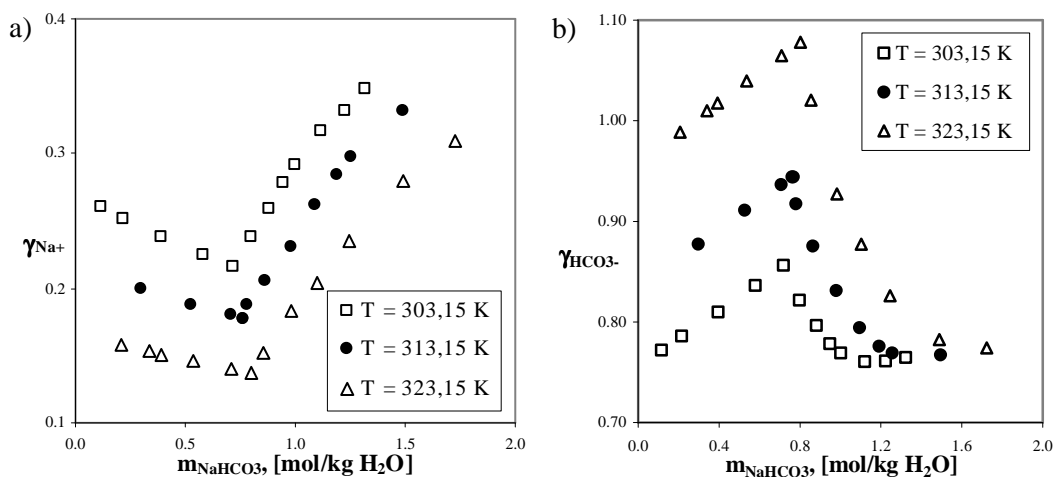
Tabela 2. Współczynniki r , q rozszerzonego modelu UNIQUAC [3, 4]Table 2. UNIQUAC r and q parameters [3, 4]

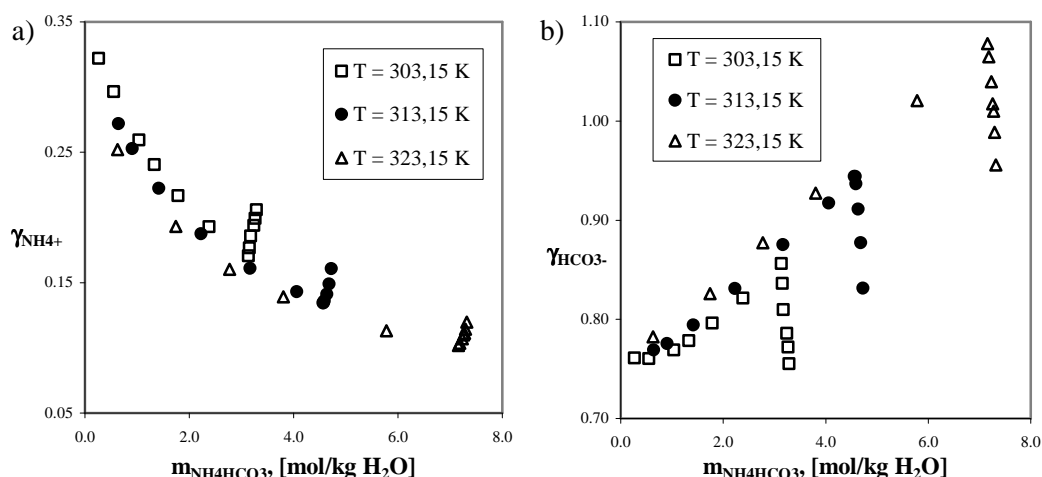
Składnik i	r	q
H ₂ O	0,92	1,4
Na ⁺	1,4034	1,199
NH ₄ ⁺	4,8154	4,6028
Cl ⁻	10,386	10,197
HCO ₃ ⁻	8,0756	8,6806

5. WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI

Do wyznaczenia współczynników aktywności zastosowano rozszerzony model UNIQUAC. Dane literaturowe odnośnie NaHCO₃, NH₄HCO₃ oraz NaCl wyrażono w molalnościach, m_i [mol_i·(kg H₂O)⁻¹], molach, n_i [mol], oraz w % masowych. Dla każdego składnika układu wyznaczono jonowe oraz średnie współczynniki aktywności.

Na rys. 3–6 zaprezentowano graficznie zależności wyznaczonych z rozszerzonego modelu UNIQUAC współczynników aktywności poszczególnych jonów od molalności danego związku w układach (1) i (2).

Rys.3. Zależności współczynników aktywności jonów a) Na⁺ i b) HCO₃⁻ od molalności NaHCO₃Fig.3. Ionic activity coefficients for NaHCO₃ solutions

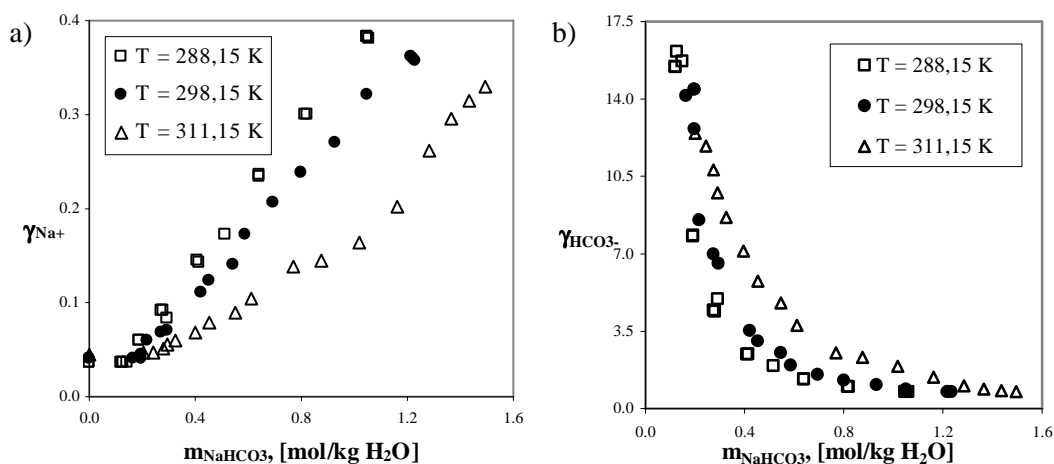


Rys.4. Zależności współczynników aktywności jonów a) NH_4^+ i b) HCO_3^- od molalności NH_4HCO_3
 Fig.4. Ionic activity coefficients for NH_4HCO_3 solutions

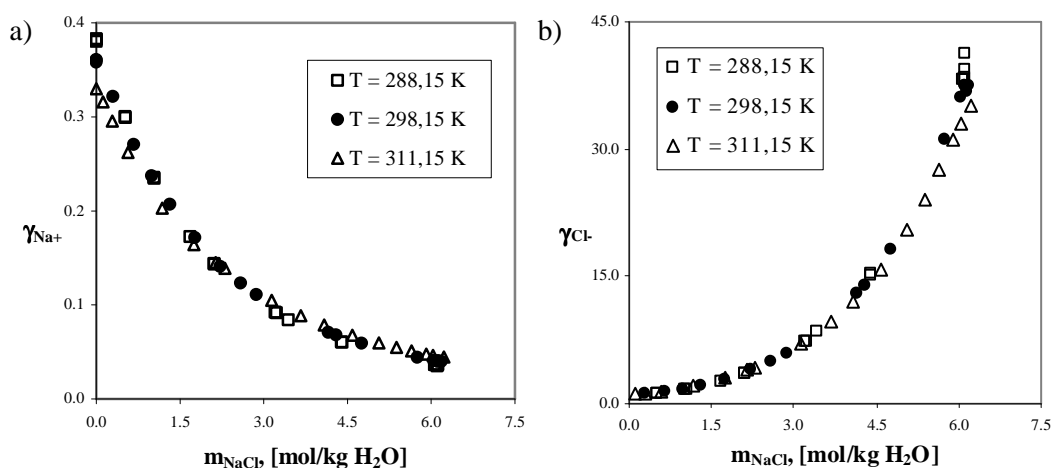
W układzie (1) $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, w początkowym zakresie stężeń jako faza stała występuje wodorowęglan amonu. Po przekroczeniu punktu eutonicznego pozostaje w roztworze stały wodorowęglan sodu. Jak wynika z rys.3 współczynnik aktywności Na^+ maleje ze wzrostem molalności, natomiast HCO_3^- rośnie do momentu osiągnięcia punktu eutonicznego. W zakresie wyższych stężeń NaHCO_3 mamy tendencje odwrotne.

Współczynniki aktywności kationów występujących w układzie (1) zawierają się w granicach od 0,05 do 0,4, a dla HCO_3^- w zakresie od 0,7 do 1,1. Ze wzrostem temperatury współczynniki kationów maleją, natomiast anionów rosną.

Na rys.5 i 6 przedstawiono zależności współczynników aktywności jonów od molalności obu soli w układzie (2) $\text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Punkty na wykresach odpowiadają przede wszystkim NaHCO_3 w fazie stałej.



Rys.5. Zależności współczynników aktywności jonów a) Na^+ i b) HCO_3^- od molalności NaHCO_3
 Fig.5. Ionic activity coefficients for NaHCO_3 solutions

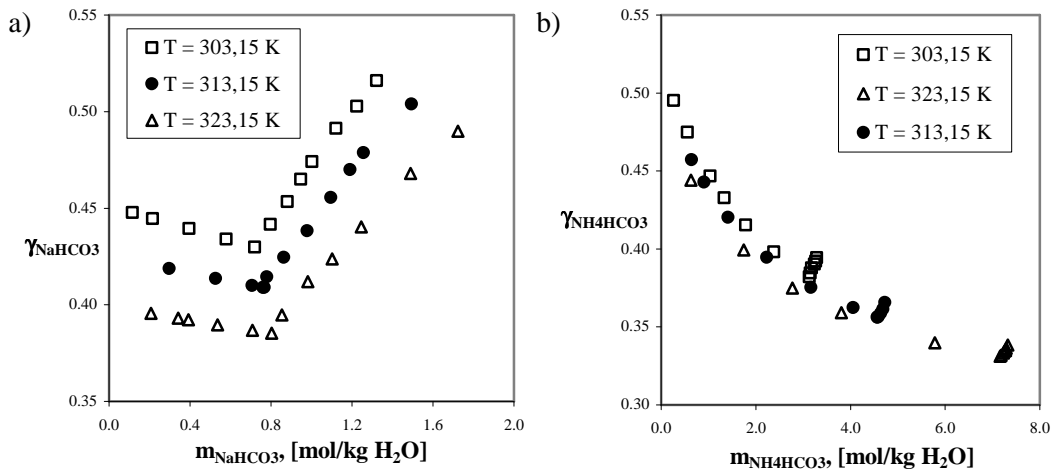


Rys.6. Zależności współczynników aktywności jonów a) Na^+ i b) Cl^- od molalności NaCl
 Fig.6. Ionic activity coefficients for NaCl solutions

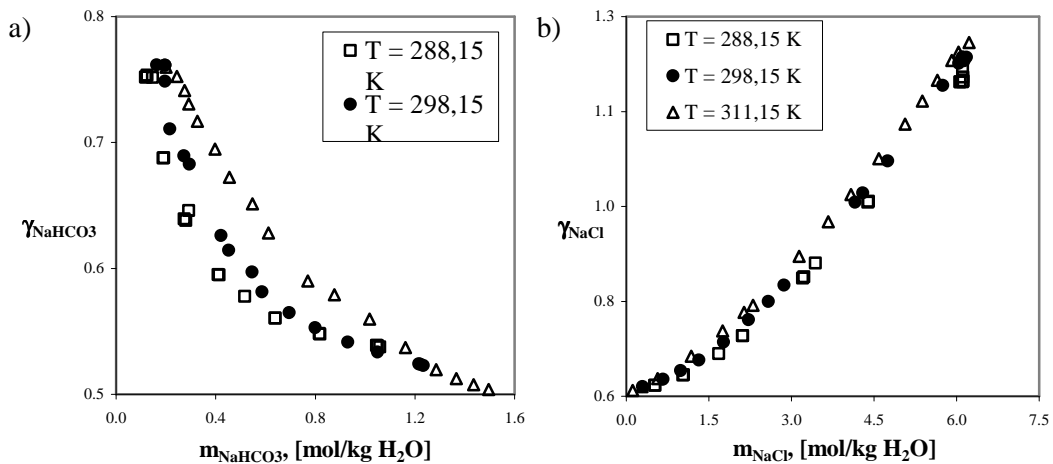
W przypadku jonu HCO_3^- wartości współczynników aktywności początkowo mają wartość koło 16,1, a następnie maleją ze wzrostem stężenia do ok. 0,7. Jeżeli chodzi o zależność współczynników od temperatury, to dla NaCl jest on nieznaczny. Dla jonów Na^+ z NaHCO_3 wpływ ten ze wzrostem stężenia staje się bardziej widoczny niż w początkowym zakresie.

Współczynniki aktywności kationu Na^+ występującego w układzie (2) wynoszą od 0,03 do 0,4. Natomiast dla anionów zakresy wartości tych współczynników są większe: dla Cl^- wynoszą od 1,1 do 41,4.

Na rys.7 i 8 przedstawiono zależności średnich współczynników aktywności od molalności danego składnika, odpowiednio w układach (1) i (2).



Rys.7. Zależności średnich współczynników aktywności a) NaHCO_3 i b) NH_4HCO_3 od molalności
Fig.7. Mean activity coefficients for NaHCO_3 and NH_4HCO_3 solutions



Rys.8. Zależności średnich współczynników aktywności a) NaHCO_3 i b) NaCl od molalności
Fig.8. Mean activity coefficients for NaHCO_3 and NaCl solutions

Średnie współczynniki aktywności dla związków NaHCO_3 , NH_4HCO_3 i NaCl przyjmują wartości niższe niż dla anionów i wyższe niż dla kationów. W układzie (1) dla wodorowęglanu sodu wartości tych średnich współczynników wynosiły od 0,37 do 0,53, a dla wodorowęglanu amonu od 0,32 do 0,5. Natomiast dla układu (2) w przypadku NaHCO_3 współczynniki mieszczą się w granicach od 0,5 do 0,78, a dla NaCl od 0,6 do 1,6.

WNIOSKI

- Wartości współczynników aktywności kationów: Na^+ oraz NH_4^+ mieszczą się w granicach od 0,03 do 0,4, dla HCO_3^- od 0,7 do 16,1, natomiast dla Cl^- zakres ten jest większy od 1,1 do 41,4.
- Ze wzrostem temperatury maleją współczynniki aktywności kationów, natomiast anionów rosną.
- Wpływ temperatury na współczynniki aktywności jonów Na^+ i Cl^- w układzie $\text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ jest nieznaczący.
- Średnie współczynniki aktywności elektrolitów osiągają wartości większe niż 1 np. dla NaCl .

OZNACZENIA-SYMBOLS

A	– stała Debye – Hückela, $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ Debye – Hückel constant
a_m	– aktywność molalna, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ molal activity
b	– stała równa 1,50 $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ constant equal 1,50
G^E	– nadmiarowy molowy potencjał termodynamiczny, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ excess Gibbs energy
I	– siła jonowa, $\text{mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ionic strength
m	– molalność, $\text{mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ molality
M_w	– masa molowa wody, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ molar mass of water
n	– liczba moli, mol mole number
q	– parametr powierzchniowy czystego składnika surface area parameter
R	– stała gazowa, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ gas constant
r	– parametr objętościowy czystego składnika volume parameter
u_{ji}	– energetyczny parametr binarny interaction energy parameter
z	– liczba koordynacyjna coordination number
z^2	– ładunek jonu charge of ion
γ_m	– współczynnik aktywności molalnej molal activity coefficient
μ^θ	– standardowy potencjał chemiczny jonów elektrolitu, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ standard chemical potential
μ_2	– potencjał chemiczny elektrolitu w roztworze, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

ν	chemical potential – współczynnik stechiometryczny stoichiometric coefficient
Ψ	– parametr energetyczny energy parameter

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

D-H	– człon Debye – Hückela Debye – Hückel term
i	– składnik i component i
j	– składnik j component j
K	– człon kombinatoryjny combinatorial term
R	– człon residualny residual term
w	– woda water
\pm	– wartość średnia mean value
+/-	– kation/anion cation/ anion
*	– asymetryczny unsymmetrical

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] SZARAWARA J., *Termodynamika chemiczna stosowana*, Warszawa, WNT, 1997.
- [2] THOMSEN K., *Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation*, Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark, 1997.
- [3] THOMSEN K., RASMUSSEN P., *Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems*, Chem. Eng. Sc., 1999, 54, 1787.
- [4] THOMSEN K., RASMUSSEN P., GANI R., *Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems*, Chem. Eng. Sc., 1996, 51, 3675.
- [5] SILCOCK H.L., *Solubilities of inorganic and organic compounds* vol. 3, Pergamon Press, 1979.
- [6] STEPHEN H., STEPHEN T., *Solubilities of inorganic and organic compounds* vol. 1, Pergamon Press, 1963.
- [7] TRYPUĆ M., KIELKOWSKA U., *Solubility in the $NH_4HCO_3 + NaHCO_3 + H_2O$ System*, J. Chem. Eng. Data, 1998, 43, 201.
- [8] BUKOWSKI A. (RED.), *Soda i produkty towarzyszące*, Warszawa, WNT, 1978.
- [9] UFNALSKI W., *Równowagi jonowe*, Warszawa, WNT, 2004.

MAŁGORZATA KLEJNY, ZDZISŁAW JAWORSKI, BARBARA ZAKRZEWSKA, ŁUKASZ GRALLA

USE OF THE EXTENDED UNIQUAC MODEL TO DESCRIBE EQUILIBRIUM FOR THE
CARBONIZATION PROCESS IN THE SODA ASH TECHNOLOGY. THE ACTIVITY
COEFFICIENTS FOR LIQUID PHASE

The basic part in the Solvay method of producing sodium carbonate is carbonization. This process proceeds in the carbonization column where the reacting system consists of three phases: vapor, liquid and solid.

The thermodynamic model used in this work to describe activity coefficients for aqueous solutions containing ions like (Na^+ , NH_4^+) (Cl^- , HCO_3^-) is the Extended UNIQUAC model. This model consists of the three terms: a combinatorial, G_K^E , a residual, G_R^E , and an electrostatic (Debye–Hückel), $G_{D.H}^E$, term. The activity coefficient for species i , γ_i , is obtained by partial molar differentiation as defined by eq. (5). The Extended UNIQUAC model is depended of the volume and surface area parameters r_i and q_i for species i and the interaction energy parameters u_{ij} for the interaction between species i and j .

In Tab. 1 and 2, the parameters for the systems used in this work are given. Equilibrium data are presented in graphical form for the (1) $\text{NaHCO}_3\text{--NH}_4\text{HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ and (2) $\text{NaHCO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ systems in the temperature range of 288.15 – 323.15 K. Figs 1 and 2 show phase diagrams for the (1) and (2) system at three different temperatures.

The model ionic activity coefficients calculated with the Extended UNIQUAC for NaHCO_3 , NH_4HCO_3 and NaCl for concentrations up to 2, 8 and 7 molals at three different temperatures are shown in Fig.3 – 6. In Fig.7 and 8, the mean activity coefficients for the (1) and (2) system are presented.

ANDRZEJ G. CHMIELEWSKI, ANDRZEJ PAWELEC, ANDRZEJ DOBROWOLSKI

WPŁYW STRUKTURY PRZEPIYU SPALIN NA STOPIEŃ USUWANIA NO_x W PROCESIE RADIACYJNEGO OCZYSZCZANIA SPALIN

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

W procesie radiacyjnego oczyszczania spalin, energia dostarczana jest do procesu za pomocą wiązki elektronów z akceleratora. W związku z niejednorodnym rozkładem dawki energii w reaktorze, istotny wpływ na usuwanie zanieczyszczeń gazowych zwłaszcza NO_x wywiera struktura przepływu spalin. Struktura przepływu powinna być dostosowana do rozkładu dawki energii w sposób zapewniający największy udział przepływu w strefie o maksymalnej absorpcji dawki. Na podstawie zmierzonego rozkładu dawki energii w przemysłowej komorze napromieniowania spalin, przeprowadzono prace studialne dotyczące modyfikacji konstrukcji reaktora z wykorzystaniem metod CFD. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że rozpatrywane rozwiązania pozwalają na istotne obniżenie zużycia energii w rozpatrywanym procesie.

In the process of electron beam flue gas treatment, the energy is supplied to the process by means of electron beam. The dose distribution is not uniform and flue gas flow pattern impacts very intensive on the process. The gas flow pattern shall be correlated with dose distribution in the way allowing the highest flow rate in the zone of the maximal dose absorption. Based on the measured dose distribution in the existing industrial EBFGT reactor, the studies on the reactor construction with use of CFD methods were carried on. The obtained results indicate, that the considered solutions allow for reduction of the energy consumption in the process.

1. WPROWADZENIE

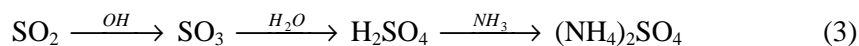
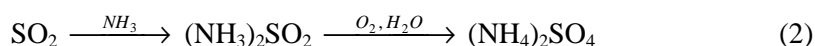
Problem ograniczenia emisji szkodliwych substancji do środowiska jest problemem ciągle aktualnym. Świadczą o tym wciąż zaostrzające się normy emisji, jak i rozszerzanie obowiązujących norm prawnych o coraz nowe substancje. Spełnienie tych wymagań wymusza budowę kolejnych instalacji kontroli emisji, co powoduje komplikację całego układu. Dlatego też poszukuje się sposobów pozwalających na jednoczesne usuwanie wielu zanieczyszczeń z gazów odlotowych.

Radiacyjna technologia oczyszczania spalin jest jedną z dwóch technologii pozwalających na jednoczesne usuwanie wielu zanieczyszczeń ze spalin, które zostały zastosowane w warunkach przemysłowych. Technologia ta została opracowana i wdrożona do usuwania SO_2 i NO_x . Dodatkowo w procesie zostają usunięte inne zanieczyszczenia kwaśne takie jak HCl oraz następuje rozkład lotnych związków organicznych (VOC) [1]. Zastosowane rozwiązanie charakteryzuje się prostotą budowy i obsługi, co pozwala na oszczędność zarówno kosztów, jak i miejsca. Jest to szczególnie ważne w przypadku modernizacji istniejących obiektów przemysłowych. Ponadto powstający produkt uboczny nadaje się do wykorzystania rolniczego jako nawóz sztuczny, przez co omawiana technologia jest procesem bezodpadowym. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń nie odbiega od typowych wartości charakteryzujących instalacje konwencjonalne. Powyższe zalety sprawiają, że omawiana technologia jest konkurencyjna w stosunku do znanych technologii konwencjonalnych.

Istota radiacyjnej metody oczyszczania spalin polega na utlenieniu SO_2 do SO_3 oraz NO do NO_2 , a następnie w reakcji z parą wodną i amoniakiem do wytworzenia aerozolu odpowiednich soli amonowych [2÷4], co w przypadku NO_x można przedstawić za pomocą równania (1):



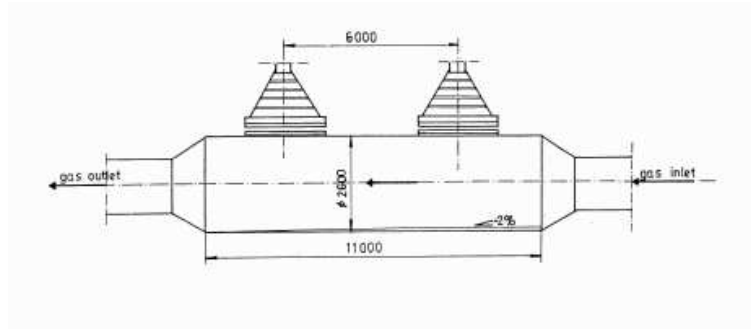
O ile w przypadku tlenków azotu można wyróżnić jedną główną drogę powstawania azotanu amonu, której wydajność zależy przede wszystkim od pochłoniętej dawki promieniowania, usuwanie SO_2 zachodzi według dwóch głównych mechanizmów reakcji termicznej (2) i radiochemicznej (3).



Reakcja termiczna biegnie przez tworzenie adduktu $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ bez udziału wiązki elektronów i jej wydajność zależy od temperatury i wilgotności spalin. Z kolei dawka oraz stężenie amoniaku wpływają istotnie na wydajność reakcji radiochemicznej. Całkowita wydajność odsiarczania jest zatem sumą obu reakcji, co wyraża równanie (4) [5].

$$\eta_{\text{SO}_2} = \eta_1(\phi, T) + \eta_2(D, \alpha_{\text{NH}_3}, T) \quad (4)$$

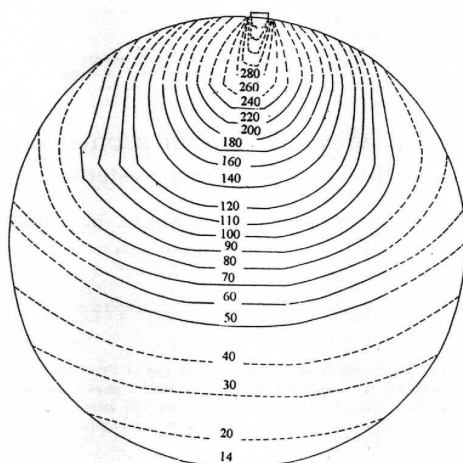
Powyższe procesy zachodzą w reaktorze pod wpływem energii dostarczonej w postaci wiązki elektronów. Z punktu widzenia inżynierii chemicznej komora reakcyjna jest reaktorem rurowym z przepływem ciągłym zaopatrzonym w dwa okna z folii tytanowej umieszczone w górnej części komory, pozwalające na przenikanie wiązki elektronów do komory reakcyjnej. Schemat reaktora przedstawiony jest na rys.1.



Rys. 1. Schemat reaktora do radiacyjnego oczyszczania spalin
Fig. 1. Scheme of the EB reactor

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w obu przypadkach zależy od różnych zestawów parametrów [6]. Podstawowym parametrem wpływającym na skuteczność odsiarczania jest temperatura, wilgotność i stężenie reagenta – amoniaku. Zapewniając optymalne warunki procesu, wysokie stopnie usunięcia SO_2 można uzyskać już dla niewielkich dawek energii rzędu 4÷6 kGy. Z kolei dawka energii dostarczonej do procesu w postaci wiązki elektronów jest podstawowym parametrem w procesie usuwania tlenków azotu, przy czym uzyskanie wysokiej efektywności procesu wymaga dużych dawek energii. Zużycie energii w procesie usuwania NO_x jest znaczną częścią całkowitego zużycia energii w instalacji oczyszczania spalin metodą radiacyjną. Dlatego też celowymi są prace rozwojowe mające na celu obniżenie zużycia energii w tym procesie.

W procesie radiacyjnego oczyszczania spalin fundamentalnym parametrem warunkującym konstrukcję reaktora jest rozkład dawki promieniowania. Rozkład ten jest silnie nierównomierny, przy czym najwyższe wartości występują pod oknem akceleratora, przez które wprowadzana jest wiązka elektronów do komory reakcyjnej. Przykładowy rozkład dawki promieniowania w przekroju poprzecznym reaktora ilustruje rys.2.



Rys. 2. Rozkład dawki w przekroju poprzecznym reaktora. Dawka podana w kGy
 Fig. 2. Dose distribution in the reactor cross-section. Dose measured in kGy

Celem pracy była modyfikacja konstrukcji reaktora pozwalająca na dostosowanie profilu prędkości do rozkładu dawki, co pozwoliłoby na poprawę efektywności pracy urządzenia.

2. OPIS METODY

Stopień usunięcia NO_x dla jednostopniowego napromieniowania w przypadku idealnym – brak rozkładu dawki, opisuje empiryczna formuła Wittiga [5].

$$\eta = ([\text{NO}_x]_0 - [\text{NO}_x]) / [\text{NO}_x]_0 = k_1(1 - \exp(-k_2 D / [\text{NO}_x]_0)) \quad (5)$$

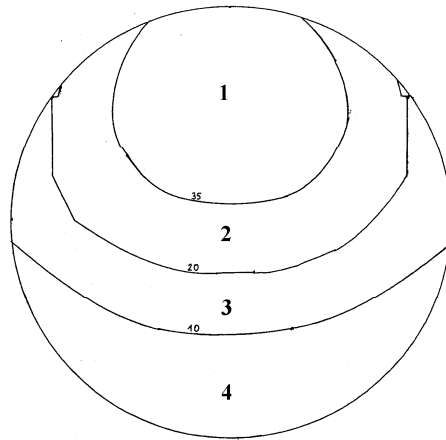
Formułę (5) zmodyfikowano dla przypadku wielostopniowego napromieniowania przy uwzględnieniu nierównomiernego rozkładu dawki, wyznaczając stężenie wylotowe NO_x z n -tego stopnia napromieniowania dla i -tej strefy rozkładu dawki. Dodatkowo uwzględniono rozkład prędkości gazu w reaktorze. Zmodyfikowaną formułę Wittiga przedstawia następujące równanie:

$$[\text{NO}_x]_n^i = [\text{NO}_x]_{0n}^i [1 - k_1(1 - \exp(-k_2 y_i D_n(u_{sr}/u_i) / [\text{NO}_x]_{0n}^i))] \quad (6)$$

Modelowanie usuwania NO_x prowadzono dla reaktora z dwustopniowym napromieniowaniem o następujących parametrach: średnica komory 2,5 m, długość komory 11 m. Założono przepływ spalin w temperaturze 70°C na $50\,000\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, zaś stężenie wlotowe NO_x - 248 ppm.

Dla celów modelowania rzeczywisty rozkład dawki zastąpiono 4 strefami rozkładu dawki o równych powierzchniach i wyznaczono współczynniki chłonności dawki

średniej dla stref $i=1 - 4$, które wynoszą: $y_1 = 2,29$, $y_2 = 0,99$, $y_3 = 0,54$, $y_4 = 0,19$. Strefy te przedstawiono na rys.3.



Rys. 3. Rozkład dawki w przekroju poprzecznym reaktora – 4 strefy
Fig. 3. Dose distribution in cross – section of reactor for 4 zones

Do obliczeń przyjęto następujące założenia:

1. Stężenie wlotowe NO_x do 1-go stopnia napromieniowania jest identyczne na wlocie do każdej strefy rozkładu dawki i wynosi $[\text{NO}_x]_0$.
2. Stężenie wlotowe NO_x do 2-go stopnia napromieniowania jest równe stężeniu NO_x na wylocie z 1-go stopnia napromieniowania.
3. Na wylocie reaktora występuje idealne mieszanie spalin opuszczających strefy ostatniego stopnia napromieniowania.

Modelowanie wykonano dla reaktora dwustopniowego o równym podziale dawki na oba akceleratory. Układy równań modelowych usuwania NO_x obejmują wylotowe stężenia NO_x z 1 i 2 stopnia napromieniowania wyrażone następującymi zależnościami:

$$[\text{NO}_x]_1^i = [\text{NO}_x]_0 [1 - k_1 (1 - \exp(-k_2 y_i (u_{sr}/u_i) 0.5D / [\text{NO}_x]_0))] \quad (7)$$

$$[\text{NO}_x]_2^i = [\text{NO}_x]_1^i [1 - k_1 (1 - \exp(-k_2 y_i (u_{sr}/u_i) 0.5D / [\text{NO}_x]_1^i))] \quad (8)$$

Stężenie NO_x na wylocie reaktora określa zależność:

$$[\text{NO}_x]_{\text{out}} = 0,25 \sum_{i=1}^4 [\text{NO}_x]_2^i \quad (9)$$

Stopień usunięcia NO_x określa zależność:

$$\eta = 100([\text{NO}_x]_0 - [\text{NO}_x]_{\text{out}}) / [\text{NO}_x]_0 \quad (10)$$

W oparciu o zależności (7÷10) wyznaczono na podstawie danych eksploatacyjnych stałe k_1 , k_2 przy zastosowaniu procedury optymalizacyjnej wg algorytmu Hooka – Jeevesa [7]. Uzyskane wartości stałych wynoszą: $k_1=0,9$; $k_2=39,33$ ppm·kGy⁻¹. Współczynnik korelacji dopasowania modelu wynosi 0,9888.

Modelowano stacjonarny, turbulentny przepływ gazu w reaktorze (liczba Reynoldsa dla przepływu spalin 50 000 m³·h⁻¹ wynosi około 5·10⁵ na wlocie do komory), w systemie oprogramowania CFD wersja FLUENT 6.0. Wykorzystując kody obliczeniowe mechaniki płynów dla danej geometrii układu wyznaczono strukturę przepływu rozwiązując dla przypadku trójwymiarowego (3D) stosowny układ równań Naviera-Stockesa i ciągłości oraz wykorzystując standardową procedurę k-ε dla domknięcia układu równań dla przepływu turbulentnego. Z uwagi na niewielki spadek ciśnienia statycznego spalin w reaktorze rzędu kilkudziesięciu Pa, przepływ spalin potraktowano jako przepływ płynu nieściśliwego.

Na podstawie uzyskanych profili przepływu gazu w przekrojach reaktora odpowiadających osi okna akceleratora, określano średnią prędkość i przepływ spalin w każdej strefie rozkładu dawki w tym przekroju. Następnie korzystając z przedstawionej powyżej zmodyfikowanej formuły Wittiga obliczano skuteczność usuwania NO_x w reaktorze.

3. UZYSKANE WYNIKI

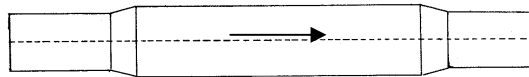
Modelowanie prowadzono dla następujących wariantów konstrukcji reaktora:

- Wariant 1 – reaktor prosty, wlot – walec o średnicy 2 m, komora reakcyjna – walec o długości 11 m i średnicy 2,5 m, wylot – walec o średnicy 2 m; wlot i wylot umieszczone symetrycznie i połączone z komorą za pomocą stożków ściętych.
- Wariant 2 – wlot – walec o średnicy 2 m nachylony pod kątem 15° do osi komory, przylegający do dna komory, komora – walec o długości 11 m i średnicy 2,5 m, 4 m od wlotu do komory kierownica w postaci obustronnej skoczni o wysokości 0,4 m i nachyleniu 15° do dna komory, wylot – walec o średnicy 2 m umieszczony centralnie.
- Wariant 3 – wlot – walec o średnicy 2,41 m nachylony pod kątem 15° do osi komory, przylegający do dna komory, komora – walec o długości 11 m i średnicy 2,5 m, w komorze umieszczone dwie kierownice w postaci obustronnych skoczni nachylonych pod kątem 15° do dna, pierwsza skocznia przy wlocie do komory o wysokości 0,2 m, druga skocznia 4 m od wlotu do komory o wysokości 0,4 m, wylot – walec o średnicy 2 m umieszczony centralnie.
- Wariant 4 – wlot – walec o średnicy 2 m nachylony pod kątem 15° do osi komory, przylegający do dna komory, komora – walec o długości 11 m i średnicy 2,5 m, w komorze umieszczone dwie kierownice w postaci obustronnych skoczni nachylonych pod kątem 15° do dna, pierwsza skocznia 0,4 m

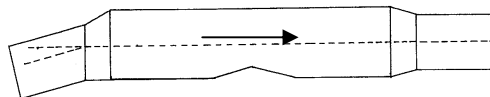
przed wlotem do komory o wysokości 0,25 m, druga skocznia 3,6 m od wlotu do komory o wysokości 0,5 m, wylot – walec o średnicy 2 m umieszczony centralnie

Schemat opisanych wariantów konstrukcji reaktora przedstawia rys.4.

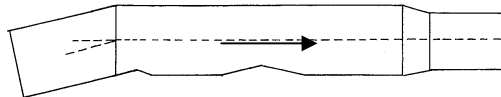
wariant 1



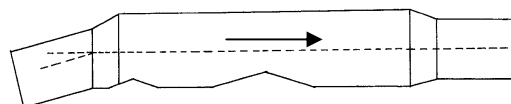
wariant 2



wariant 3

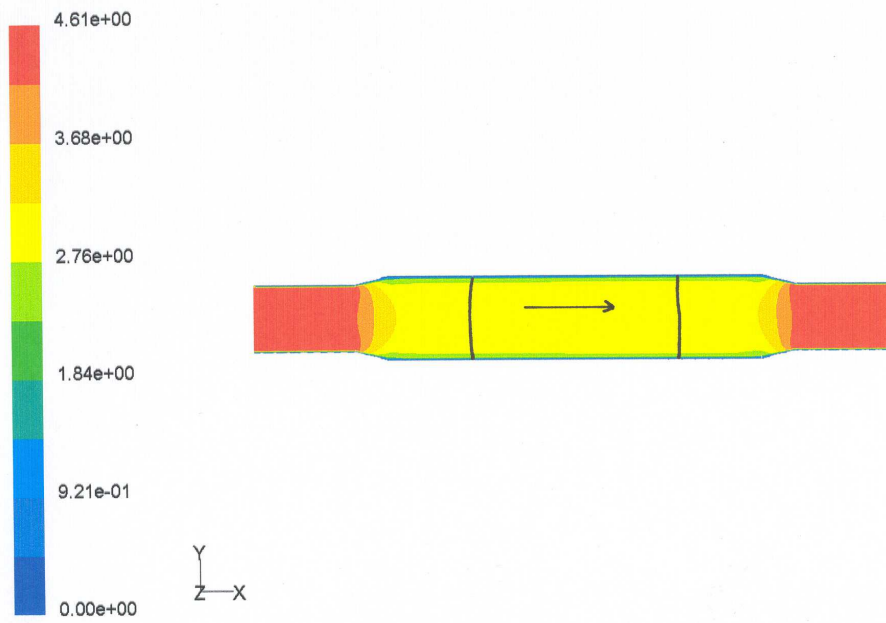


wariant 4

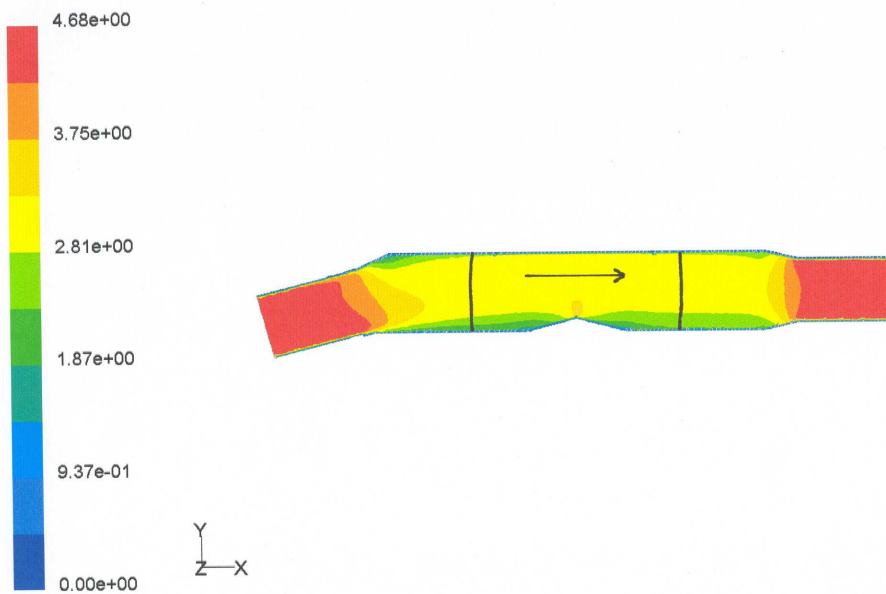


Rys. 4. Schemat rozpatrywanych wariantów konstrukcji reaktora
Fig. 4. Scheme of the considered variants of the reactor construction

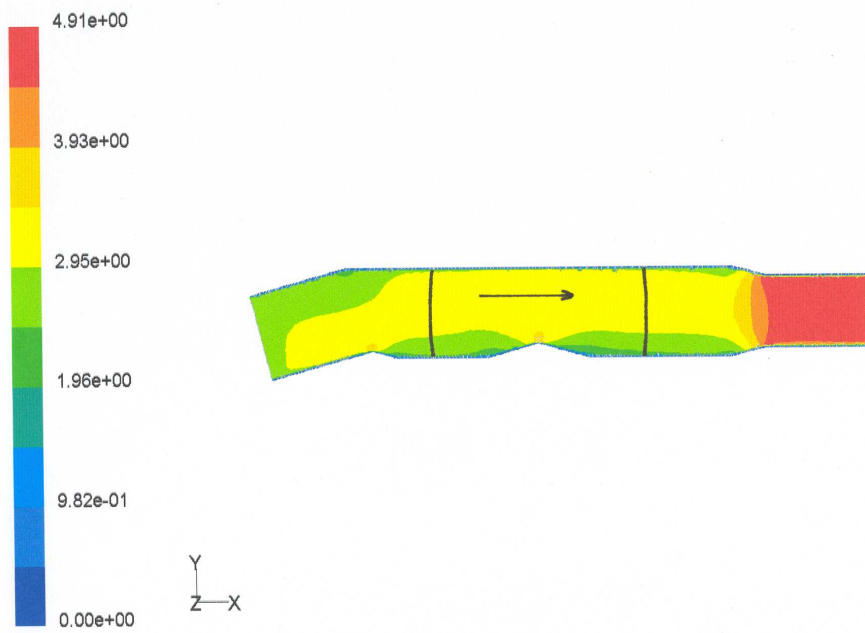
Wyniki symulacji przepływu przedstawiono w formie konturów składowej prędkości w kierunku przepływu gazu tzn. składowej x w osiowym podłużnym przekroju komory. Kontury te przedstawiają rysunki 5÷8. **(rysunki w wersji kolorowej są dostępne u Autorów lub w Redakcji czasopisma)*. Na rysunkach zaznaczone są dodatkowo przekroje poprzeczne leżące w odległości 2,5 m i 8,5 m od wlotu do komory - w miejscu lokalizacji osi akceleratorów.



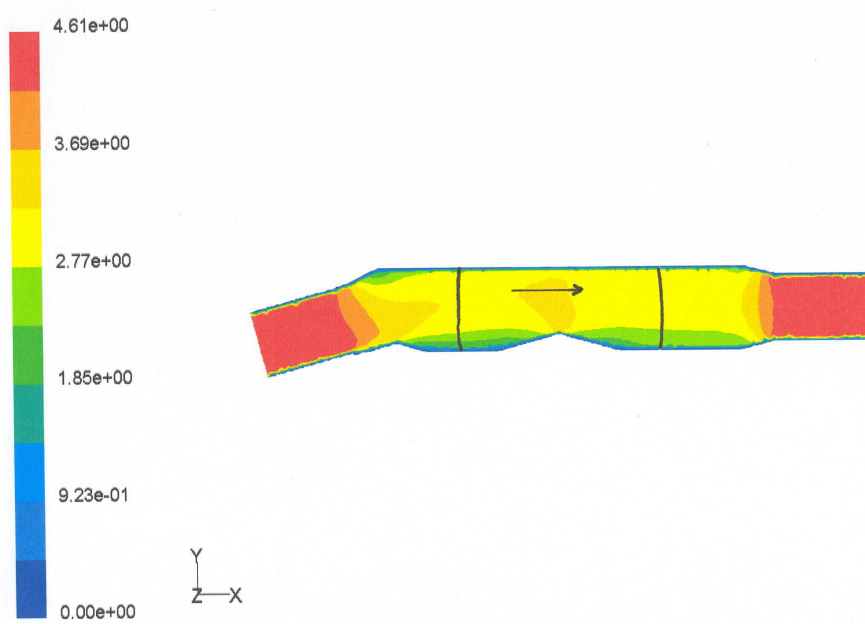
Rys. 5. Kontury rozkładu prędkości w płaszczyźnie osiowej – wariant 1
Fig. 5. Contours of x velocity in axis plane for variant 1



Rys. 6. Kontury rozkładu prędkości w płaszczyźnie osiowej – wariant 2
Fig. 6. Contours of x velocity in axis plane for variant 2



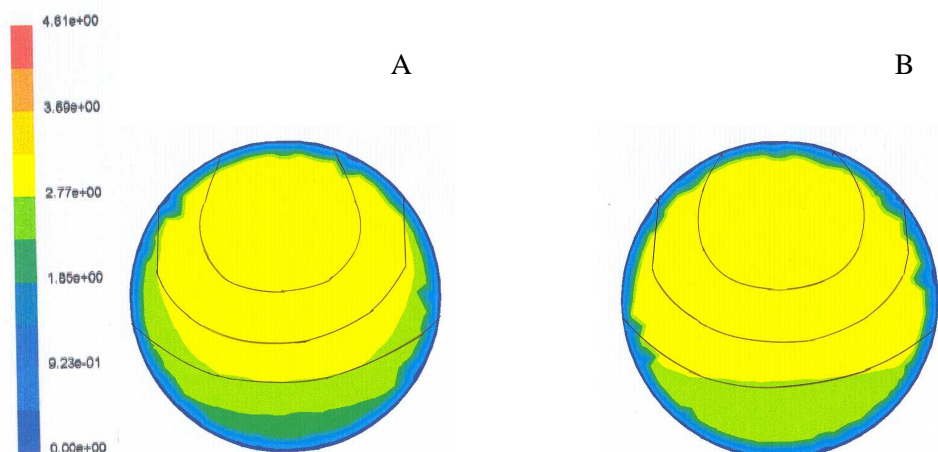
Rys. 7. Kontury rozkładu prędkości w płaszczyźnie osiowej – wariant 3
Fig. 7. Contours of x velocity in axis plane for variant 3



Rys. 8. Kontury rozkładu prędkości w płaszczyźnie osiowej – wariant 4
Fig. 8. Contours of x velocity in axis plane for variant 4

Przedstawione kontury rozkładu prędkości wskazują na pozytywny wpływ zastosowanych zmian konstrukcyjnych zmierzających do dostosowania struktury przepływu spalin w procesie radiacyjnego usuwania NO_x do rozkładu dawki (warianty 2, 3, 4). Strumień gazu kierowany jest do górnej części reaktora, przy czym dominujący wpływ ma tutaj kierownica umieszczona w środkowej części komory oraz nachylenie króćca wlotowego. Kierownica umieszczona w przedniej części komory pełni rolę korygującą dla profilu prędkości gazu pod pierwszym stopniem napromieniowania (akceleratorem).

Na podstawie wyznaczonych profili prędkości dla przekrojów 2,5 m oraz 8,5 m określono średnią prędkość gazu w poszczególnych strefach rozkładu dawki. W tym celu dla wariantów 2, 3 i 4 naniesiono izolinie rozkładu dawki na kontury rozkładu prędkości dla rozpatrywanych przekrojów, a następnie określono udział powierzchniowy poszczególnych prędkości (oznaczonych skalą barwną) w stosunku do powierzchni danej strefy. Średnią prędkość w strefie uzyskano jak średnią ważoną prędkości składowych, gdzie wagami były udziały powierzchniowe poszczególnych prędkości. Dla wariantu 1 rozkład prędkości uznano za wyrównany i przyjęto średnią prędkość przepływu równą dla wszystkich czterech stref rozkładu dawki. Przykładowe profile rozkładu prędkości z naniesionymi granicami stref dla wariantu 4 przedstawia rys.9 (*rys.9 w wersji kolorowej jest dostępny u Autorów lub w Redakcji czasopisma*).



Rys. 9. Kontury rozkładu prędkości w płaszczyźnie poprzecznej 2,5 m (A) i 8,5m (B) – wariant 4
Fig. 9. Contours of x velocity in cross section 2.5 m (A) and 8.5m (B) – variant 4

Przyjęto założenie, że cała objętość gazu z i-tej strefy przekroju 2,5 m przepływa do odpowiadającej jej i-tej strefy w przekroju 8,5 m, co było niezbędne, aby za wlotowe stężenie NO_x dla drugiego stopnia napromieniowania uznać stężenie wylotowe NO_x ze stopnia pierwszego (brak mieszania między strefami). Dla zachowania ciągłości przepływu uśredniono prędkości w i – tych strefach rozkładu

dawki dla przekrojów poprzecznych 2,5 m i 8,5 m. Wyniki te zamieszczono w Tabeli 1.

Tabela 1. Rozkład prędkości w strefach rozkładu dawki dla wariantów modelowych

Strefa rozkładu dawki (i)	Prędkości średnie w strefach (i) rozkładu dawki [m·s ⁻¹]											
	Wariant 1			Wariant 2			Wariant 3			Wariant 4		
	2,5 m	8,5 m	u _i	2,5 m	8,5 m	u _i	2,5 m	8,5 m	u _i	2,5 m	8,5 m	u _i
1	2,83	2,83	2,83	3,08	3,13	3,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,19	3,2
2	2,83	2,83	2,83	3,05	3,12	3,1	3,1	3,1	3,1	3,13	3,08	3,1
3	2,83	2,83	2,83	2,81	2,97	2,9	2,9	2,9	2,9	2,85	2,99	2,9
4	2,83	2,83	2,83	2,03	2,18	2,1	2,1	2,1	2,1	1,9	2,1	2,0
Średnia prędkość u _{sr}			2,83			2,8				2,83		2,8

Obliczone średnie prędkości spalin w strefach rozkładu dawki umożliwiają wyznaczenie stopnia usuwania NO_x dla rozpatrywanych wariantów przy zastosowaniu zależności (6)÷(9). Analizując uzyskane profile prędkości zauważono, że obecność kierownicy zlokalizowanej pomiędzy akceleratorami powoduje również zjawisko lokalnego mieszania spalin opuszczających strefy 3 i 4 rozkładu dawki z pierwszego stopnia napromieniowania. Wpływ ten uwzględniono dla wariantów 2, 3, 4 modyfikując zależność (7) dla stref 3 i 4 następująco:

$$[\text{NO}_x]_2^3 = [\text{NO}_x]^* [1 - k_1(1 - \exp(-k_2 y_3 (u_{sr}/u_3) 0,5D / [\text{NO}_x]^*)))] \quad (10)$$

$$[\text{NO}_x]_2^4 = [\text{NO}_x]^* [1 - k_1(1 - \exp(-k_2 y_4 (u_{sr}/u_4) 0,5D / [\text{NO}_x]^*)))] \quad (11)$$

$$[\text{NO}_x]^* = (u_3 [\text{NO}_x]_1^3 + u_4 [\text{NO}_x]_1^4) / (u_3 + u_4) \quad (12)$$

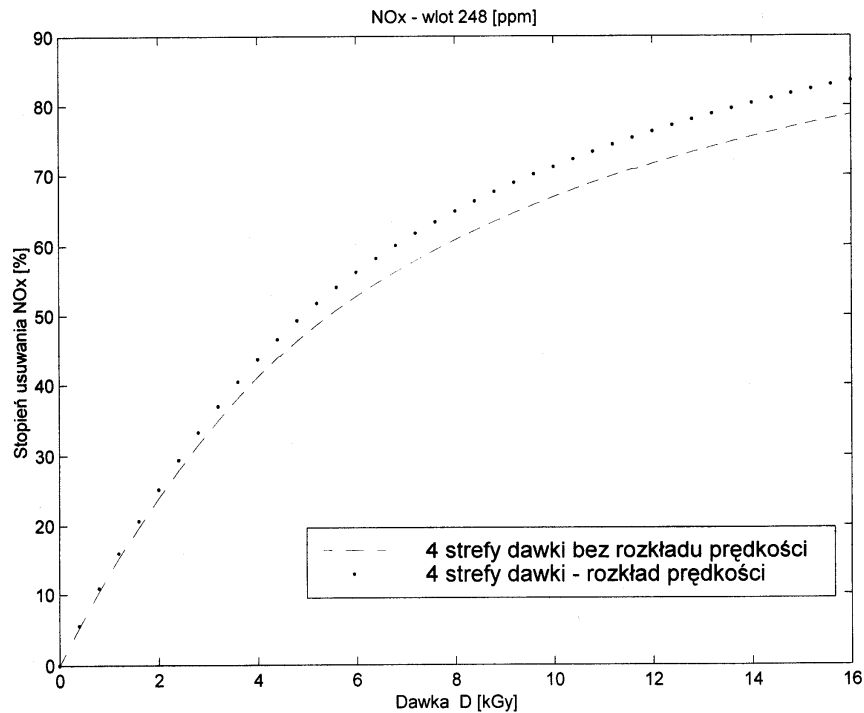
gdzie:

[NO_x]^{*} – stężenie NO_x na wlocie do 3 i 4 strefy rozkładu dawki drugiego stopnia napromieniowania.

Uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 2. Zależność skuteczności usuwania tlenków azotu od dawki dla reaktora przed modyfikacją (wariant 1) oraz po modyfikacji konstrukcji (wariant 4) ilustruje rys.10.

Tabela 2. Skuteczność usuwania NO_x w zależności od zaabsorbowanej dawki promieniowania dla omawianych wariantów konstrukcji reaktora

Dawka [kGy]	Skuteczność usuwania NO _x			
	Wariant 1	Wariant 2	Wariant 3	Wariant 4
0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,8	10,41	10,87	10,88	10,89
1,2	15,21	15,89	15,92	15,93
1,6	19,72	20,64	20,67	20,69
2	23,96	25,09	25,15	25,18
2,4	27,93	29,27	29,35	29,39
2,8	31,62	33,17	33,28	33,34
3,2	35,04	36,80	36,94	37,01
3,6	38,21	40,16	40,34	40,43
4	41,14	43,28	43,49	43,60
4,4	43,85	46,16	46,40	46,54
4,8	46,34	48,81	49,10	49,25
5,2	48,65	51,26	51,58	51,75
5,6	50,77	53,52	53,87	54,07
6	52,74	55,62	56,00	56,21
6,4	54,58	57,56	57,96	58,19
6,8	56,28	59,37	59,79	60,04
7,2	57,88	61,06	61,49	61,76
7,6	59,39	62,64	63,09	63,36
8	60,80	64,13	64,59	64,88
8,4	62,15	65,54	66,00	66,30
8,8	63,42	66,87	67,33	67,64
9,2	64,63	68,14	68,60	68,92
9,6	65,79	69,34	69,80	70,13
10	66,89	70,49	70,94	71,28
10,4	67,94	71,59	72,04	72,38
10,8	68,94	72,64	73,08	73,43
11,2	69,90	73,64	74,07	74,43
11,6	70,82	74,60	75,02	75,39
12	71,70	75,52	75,93	76,30
12,4	72,54	76,40	76,80	77,18
12,8	73,34	77,23	77,63	78,01
13,2	74,11	78,04	78,42	78,81
13,6	74,85	78,80	79,18	79,57
14	75,55	79,54	79,90	80,30
14,4	76,23	80,24	80,60	81,00
14,8	76,87	80,91	81,26	81,66
15,2	77,49	81,56	81,90	82,30
15,6	78,09	82,17	82,51	82,91
16	78,66	82,76	83,09	83,50



Rys. 10. Zależność skuteczności usuwania tlenków azotu od dawki dla reaktora przed modyfikacją (wariant 1) oraz po modyfikacji konstrukcji (wariant 4)

Fig. 10. Dependence of NO_x removal efficiency on the dose for the reactor before (variant 1) and after the construction modification (variant 4)

Otrzymane wyniki potwierdzają korzystny wpływ proponowanych, łatwych do zastosowania, rozwiązań konstrukcyjnych na sprawność procesu. Kolejne proponowane rozwiązania zwiększają stopień usunięcia NO_x aż do wzrostu o 5% przy dawce 16 kGy w przypadku wariantu 4.

Zazwyczaj w procesie radiacyjnego oczyszczania spalin stosuje się dawki na poziomie 10÷12 kGy, co zapewnia usunięcie NO_x na poziomie 70%. W modelowanym przypadku dla zapewnienia takiego stopnia usunięcia przed modyfikacją reaktora konieczne było zastosowanie dawki 11,3 kGy. Po zastosowaniu modyfikacji podobny stopień usunięcia uzyskuje się już przy dawce 9,7 kGy. Daje to 14% obniżenie zużycia energii w akceleratorach. W przypadku, gdy w instalacji przemysłowej, w Elektrowni Pomorzany, zainstalowana moc akceleratorów wynosi 1,04 MW, 14% obniżenie zużycia energii jest wielkością niebagatelną. Dodatkowo, jak wykazały wcześniejsze prace, nierównomierny podział dawki zaabsorbowanej pomiędzy stopnie reaktora (w stosunku 60 – 40) [8] pozwala na dodatkową poprawę wykorzystania energii.

Należy zauważyć, że proponowane rozwiązania charakteryzują się prostotą dzięki czemu mogą zostać łatwo zastosowane w istniejących reaktorach do oczyszczania spalin metodą radiacyjną, a koszt ich wykonania jest niewielki.

WNIOSKI

- W procesie radiacyjnego oczyszczania spalin istotny wpływ na przebieg procesu ma rozkład zaabsorbowanej dawki promieniowania w przekroju reaktora oraz struktura przepływu gazu.
- Modyfikacja konstrukcji reaktora pozwalająca na skierowanie profilu prędkości pod okno akceleratora pozwala na efektywniejsze wykorzystanie dawki energii doprowadzonej do procesu w postaci wiązki elektronów.
- Zastosowane modyfikacje konstrukcji reaktora pozwalają na istotne obniżenie zużycia energii w procesie.
- Proponowane rozwiązania charakteryzują się prostotą i niewielkimi kosztami wykonania i mogą być stosowane w już istniejących reaktorach.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-3/2/2006 pt.: „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i ciepłarnianych”

OZNACZENIA - SYMBOLS

η	– stopień usunięcia NO_x , % NO _x removal efficiency
$[\text{NO}_x]_0$	– wlotowe stężenie NO_x , ppm NO _x inlet concentration
$[\text{NO}_x]$, $[\text{NO}_x]_{\text{out}}$	– wylotowe stężenie NO_x , ppm NO _x outlet concentration
D	– dawka energii zaabsorbowana przez spaliny, kGy dose of energy absorbed in flue gas
k_1, k_2	– stałe empiryczne w równaniu (5) empirical constants in equation (5)
u	– prędkość spalin w i-tej strefie rozkładu dawki, m·s ⁻¹ flue gas velocity in i-zone of irradiation
y_i	– współczynnik chłonności dawki średniej w i-tej strefie napromieniowania wyrażony stosunkiem dawki pochłoniętej w i-tej strefie do średniej dawki D_n , dose absorption coefficient in i-zone of irradiation, ratio of dose absorbed in i-zone of n-stage of irradiation to total dose absorbed in n-stage of irradiation ($y_i = D_{in}/D_n$)
$[\text{NO}_x]^*$	– stężenie NO_x na wlocie do 3 i 4 strefy rozkładu dawki drugiego stopnia napromieniowania w równaniach (10÷12) NO _x concentration at the inlet to 3 and 4 irradiation zone in second stage of irradiation in equations (10÷12)

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

0	–dotyczy wlotu do reaktora concerns reactor inlet
i	–dotyczy i-tej strefy napromieniowania concerns i-zone of irradiation
n	–dotyczy n-tego stopnia napromieniowania concerns n-stage of irradiation
sr	– wielkość średnia average value

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] CHMIELEWSKI A.G., OSTAPCZUK A., ZIMEK Z. et al., *Reduction of VOCs in flue gas from coal combustion by electron beam treatment*, Radiat. Phys. Chem., 2002, 63, 653.
- [2] CHMIELEWSKI A.G., TYMIŃSKI B., ILLER E., PAWELEC A., ZIMEK Z. i LICKI J., *Technologia do jednoczesnego usuwania SO₂ i NO_x przy użyciu wiązki elektronów*, VI Sympozjum Naukowe POL-EMIS 2002, Kudowa-Zdrój 12 – 15 czerwca 2002, materiały konferencyjne, 17.
- [3] CHMIELEWSKI A.G., PAWELEC A., TYMIŃSKI B., ZIMEK Z., LICKI J., *Industrial applications of electron beam flue gas treatment in: Emerging applications of radiation processing*, IAEA-TECDOC-1386, 2004, 153.
- [4] NAMBA H., *EB processing of flue gases – chemistry*, Materials of UNDP(IAEA)RCA Regional Training Course on Radiation Technology for Environmental Conservation, TRCE-JAERI, Takasaki, September/October 1993, 99.
- [5] WITTIG S et al., *Simultane Rauchgasreinigung durch Elektronstrahl*, KfK-PEF45, Karlsruhe 1988.
- [6] CHMIELEWSKI A.G., LICKI J., PAWELEC A., et al., *Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment*, Radiat. Phys. Chem., 2004, 71, 441.
- [7] KAFAROW W.W., *Metody numeryczne w chemii i technologii chemicznej*, WNT, 1977.
- [8] CHMIELEWSKI A.G., LICKI J., et al., *Optimization of energy consumption for NO_x removal in multistage gas irradiation process*, Radiat. Phys. Chem., 1995, 45, 1077.

ANDRZEJ G. CHMIELEWSKI, ANDRZEJ PAWELEC, ANDRZEJ DOBROWOLSKI

INFLUENCE OF FLUE GAS FLOW PATTERN ON NO_x REMOVAL RATE IN THE PROCESS OF ELECTRON BEAM FLUE GAS TREATMENT

Electron beam flue gas treatment is one of the most promising multipollutant control technologies. Among the other pollutants, nitrogen and sulphur oxides are the most important compounds that are removed simultaneously in the process. SO_x removal efficiency depends mostly on the temperature, humidity and ammonia stoichiometry, while NO_x removal efficiency depends mainly on dose of energy absorbed by the flue gas. In this way NO_x removal process is much more energy consuming. Energy consumption is one of the main factors affecting the operational costs of the plant. Therefore it is important to find the ways for reduction of energy consumption in the process.

Dose distribution in reaction chamber is not uniformed and differs very narrow with the distance from the accelerator widow. The gas flow pattern shall be correlated with dose distribution in the way allowing the highest flow rate in the zone of the maximal dose absorption.

The impact of modification of reactor construction on NO_x removal efficiency was investigated by means of computational fluid dynamics (CFD) methods in combination with empirical Wittig formula.

Four cases of reactor construction was considered. It was noticed, that installation of two double sided vanes in the middle of the reactor and near the inlet of the gas to the reactor results in guiding of the gas flow rate in the upper part of the device. The vane located in the middle of the reactor plays the most important role, while the inlet vane corrects the flow pattern in the first irradiation step. Proper selection of the vanes' height and length may reduce the energy consumption in the process up to 14%.

The results of presented case study may be applied for improving the existing reactors and proper design of future installations.

AGNIESZKA GAŚCZAK, IZABELA GREŃ, GRAŻYNA BARTELMUS

PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI DEGRADACJI OCTANU WINYLU PRZEZ DWA SZCZEPY BAKTERII Z RODZAJU *PSEUDOMONAS*

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice
Wydział Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego, ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice

W pracy przedstawiono badania mikrobiologicznego rozkładu octanu winylu z udziałem dwóch różnych szczepów bakterii: *Pseudomonas fluorescens* z Polskiej Kolekcji Mikroorganizmów oraz wyizolowanego z gleby szczepu EC3_2001, zidentyfikowanego jako *Pseudomonas putida*. Eksperymenty prowadzono w bioreaktorze okresowym dla różnych początkowych stężeń octanu winylu, który dla badanych mikroorganizmów był jedynym źródłem węgla i energii. Zbadano wpływ wysokich stężeń substratu na wzrost biomasy i procent degradacji badanego związku w ciągu 24 i 72 godzin.

The research into microbiological decomposition of vinyl acetate by two different bacterial strains : *Pseudomonas fluorescens* PCM 2123 from the Polish Collection of Microorganisms and identified as *Pseudomonas putida* EC3_2001 strain isolated from soil was presented in the work. The experiments were conducted in a batch bioreactor for different initial concentrations of vinyl acetate which was the only source of carbon and energy for the tested microorganisms. The influence of high concentrations of the substrate on the growth of biomass and the efficiency of vinyl acetate degradation process within 24 and 72 hours was verified.

1. WPROWADZENIE

Szybki rozwój cywilizacji w ostatnich stuleciach spowodował znaczny wzrost produkcji odpadów, przekraczający możliwości samooczyszczania się środowiska naturalnego. Obroną przed niekorzystnymi zjawiskami kumulacji odpadów jest rozwój metod oczyszczania ścieków i gazów odlotowych. Wśród nich znaczącą rolę odgrywają metody oparte na procesach biologicznego rozkładu zanieczyszczeń [1].

Biologiczny rozkład wielu substancji jest procesem powszechnym w środowisku naturalnym. Stwarzanie przez człowieka odmiennych od naturalnych warunków przebiegu tych procesów ma na celu jedynie ich przyspieszenie.

Ogromną zaletą metod biologicznych jest fakt, że nie przesuwają one zanieczyszczeń do innej fazy, jak to ma miejsce w procesach absorpcji czy adsorpcji, lecz degradowują je całkowicie, przy stosunkowo niskich kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych procesu.

Przedmiotem analizy niniejszej pracy jest proces biologicznego rozkładu octanu winylu. Substancja ta, należąca do grupy lotnych związków organicznych (ang. Volatile Organic Compounds, VOCs), stosowana jest powszechnie w przemyśle do produkcji polioctanu winylu, który jest składnikiem mas wiążących, klejów, farb emulsyjnych, tworzyw powłokowych oraz wielu polimerów i kopolimerów. Wraz z alkoholem winylowym, octan winylu jest składnikiem folii, które stosowane są jako podatny na biodegradację materiał opakowaniowy.

Związek ten wchłaniany jest do organizmu przez drogi oddechowe, skórę oraz przewód pokarmowy. Wdychanie jego par powoduje podrażnienie śluzówki jamy ustnej, nosa, oczu i układu oddechowego. Długotrwały kontakt z octanem winylu wywołuje objawy zatrucia: ból i zawroty głowy, rozdrażnienie, zakłócenia snu. Mimo, że związek ten znalazł się na liście najbardziej uciążliwych dla środowiska zanieczyszczeń, a jego budowa sugeruje możliwość biodegradacji do CO₂ i wody, w literaturze dostępnych jest niewiele informacji na temat mikrobiologicznego rozkładu octanu winylu. Są to jedynie prace Niedera i wsp. [2], którzy badali szybkość degradacji tego związku przez gramujemny szczep bakterii środowiskowych, oznaczony symbolem V2, oraz Bartelmus i wsp.[3], którzy prowadzili badania kinetyki rozkładu octanu winylu przez bakterie *Pseudomonas fluorescens*, pochodzące z Polskiej Kolekcji Mikroorganizmów. W obu pracach potwierdzono możliwość biodegradacji omawianej substancji.

Procesy samooczyszczania się środowiska powodują, że w miejscach występowania danego zanieczyszczenia oczekiwać można we florze bakteryjnej gleby szczepów zdolnych do jego rozkładu. Szczep taki można wyizolować z mieszanej populacji mikroorganizmów, znajdujących się w próbkach gleby pobranych z miejsc gdzie występuje badane zanieczyszczenie.

Celem niniejszego opracowania jest porównanie efektywności procesu biodegradacji octanu winylu za pomocą dwóch szczepów bakterii: szczepu środowiskowego, wyizolowanego z gleby oraz laboratoryjnego szczepu bakterii *Pseudomonas fluorescens*, pochodzącego z Polskiej Kolekcji Mikroorganizmów.

Na podstawie przeprowadzonego porównania wybrany zostanie szczep, który zastosowany będzie w badaniach procesu oczyszczania powietrza zanieczyszczonego octanem winylu. Proces ten prowadzony będzie w bioreaktorze ze stałym złożem, na powierzchni którego immobilizowany będzie wybrany szczep bakterii, zdolny do jego rozkładu.

2. IZOLACJA SZCZEPÓW BAKTERYJNYCH ZDOLNYCH DO ROZKŁADU OCTANU WINYLU Z MIESZANYCH POPULACJI MIKROORGANIZMÓW GLEBOWYCH

Celem tego etapu pracy była izolacja z gleby szczepu zdolnego do rozkładu octanu winylu, którą prowadzono techniką wzbogacania kultur.

Próbki gleby zostały pobrane na terenie Firmy Chemicznej Dwory S.A. w Oświęcimiu ze stanowiska leżącego w pobliżu instalacji emitującej octan winylu. Po pobraniu próbki glebowe były przechowywane w ciemnym miejscu, w temperaturze 4°C.

Procedura izolacji szczepów obejmowała dwa główne etapy. W pierwszym przeprowadzono wstępne namnożenie biomasy mikroorganizmów znajdujących się w pobranych próbkach glebowych w celu sprawdzenia czy zawiesina inkubowana w temperaturze 30°C przez 72 godziny, w obecności glukozy ($1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) jako łatwo przyswajalnego źródła węgla, zawiera żywe komórki mikroorganizmów. W tym celu wysiewano punktowo po 25 μl zawiesiny hodowlanej na płytkę z agarem odżywcym. Jeżeli po upływie 24 godzin inkubacji w temperaturze 30°C obserwowano wzrost na podłożu agarowym, zawiesina tak namnożonych mikroorganizmów była wykorzystywana do dalszych etapów izolacji.

Drugi etap izolacji szczepów polegał na zastosowaniu octanu winylu jako głównego czynnika selekcyjnego oraz ekstraktu drożdżowego jako czynnika wzrostowego i jednocześnie źródła witamin. Objętość 5 ml zawiesiny mikroorganizmów uzyskanych w pierwszym etapie izolacji przenoszono sterylnie do 100 ml pożywki mineralnej POW (skład pożywki podano w pracy [4]), po czym wzbogacono hodowlę ekstraktem drożdżowym w stężeniu $5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz octanem winylu o stężeniu 50 ppm. Tak przygotowane hodowle inkubowano 48 godzin, przy czym co 24 godziny wprowadzano określoną dawkę octanu winylu. Po upływie 48 godzin wysiewano po 25 μl zawiesiny hodowlanej na płytkę z agarem odżywcym w celu sprawdzenia żywotności mikroorganizmów. Stopniowe wprowadzanie zwiększonych dawek octanu winylu było połączone z jednoczesnym pasażem 5 ml zawiesiny hodowlanej do 100 ml świeżej pożywki mineralnej POW oraz stopniowym zmniejszaniem ilości ekstraktu drożdżowego wprowadzanego do hodowli bakteryjnej. Wprowadzenie kolejnej, wyższej dawki octanu winylu, było zawsze poprzedzone wykonaniem sprawdzającego posiewu na podłożu z agarem odżywcym. Wprowadzenie wyższej dawki octanu winylu miało zawsze miejsce dopiero po potwierdzeniu obecności żywych komórek w płynie hodowlanym.

Pierwszą próbę izolacji szczepów mikroorganizmów przeprowadzono po wprowadzeniu dawki czynnika selekcyjnego w stężeniu 350 ppm. Ponieważ wprowadzanie kolejnych, wyższych dawek octanu winylu połączone było z dalszym intensywnym przyrostem mieszanej populacji dlatego, dla lepszej selekcji, zastosowano wyższe i wyraźnie różniące się dawki czynnika selekcyjnego (500 ppm w odstępach 7-mio dniowych), połączone z pasażem 5 ml zawiesiny hodowlanej do

100 ml świeżej pożywki mineralnej POW z dodatkiem TMS (roztworu pierwiastków śladowych), po potwierdzeniu obecności żywych komórek w posiewie na podłożu agarowym. Hodowlę tę prowadzono do dawki 4000 ppm octanu winylu, po wprowadzeniu której nie obserwowano już wzrostu hodowli w ciągu 7 dni prowadzenia inkubacji. Ostatecznie izolację szczepów przeprowadzono na mikroorganizmach zaadaptowanych do rozkładu 1500 ppm, 2000 ppm i 3000 ppm octanu winylu. W niniejszym opracowaniu uwagę skupiono na szczepach, które wyizolowano z próbki zaadaptowanej do rozkładu 2000 ppm tego związku. Dla przeprowadzenia selekcji 1 ml zawiesiny płynu hodowlanego wprowadzono do 9 ml 0,85% roztworu NaCl. Następnie wykonano szereg rozcieńczeń w soli fizjologicznej, w zakresie rozcieńczeń od 10^{-1} do 10^{-9} , po czym z trzech ostatnich rozcieńczeń wysiano po 50 μ l zawiesiny komórek na podłoże z agarem odżywcym. Płytki inkubowano 48 godzin w temperaturze 30°C, po czym spośród wyrosniętych kolonii bakteryjnych wybierano te, które różniły się wyraźnie morfologicznie, oznaczano je odpowiednimi symbolami i wysiewano redukcyjnie na podłoże z agarem odżywcym. Posiew redukcyjny miał na celu sprawdzenie czystości wyizolowanych szczepów bakteryjnych, a wyrosłe po 24 godzinach inkubacji w temperaturze 30°C pojedyncze kolonie bakteryjne wykorzystano także do wykonania preparatów barwionych metodą Grama. W oparciu o wyniki barwienia określono przynależność wyizolowanych szczepów bakteryjnych do jednej z dwóch głównych grup komórek bakteryjnych, wydzielanych na podstawie odmienności w budowie kompleksu ścianowobłonowego, to jest bakterii gramdodatnich oraz gramujemnych.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia czynnika selekcyjnego zmniejsza się liczba wyizolowanych szczepów gramdodatnich w każdej z badanych mieszanych populacji mikroorganizmów glebowych, a po izolacji z najwyższych dawek octanu winylu nie stwierdzono w ogóle obecności szczepów gramdodatnich.

Uzyskane szczepy gramujemne były charakteryzowane pod względem biochemicznym i fizjologicznym z wykorzystaniem testów kodowych API 20 NE firmy BioMerieux Marcy l'Etoile (Francja). Dalszą ocenę przynależności gramujemnych bakterii do gatunku oraz ich identyfikację wykonano w oparciu o profil komórkowy kwasów tłuszczowych, z wykorzystaniem Systemu Identyfikacyjnego Mikroorganizmów Sherlock 3.0. Analizę kwasów tłuszczowych przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego Hewlett-Packard 6890, wyposażonego w kolumnę kapilarną o długości 25 m i średnicy 0,22 mm, z fazą stacjonarną: usieciowanym 5% fenylo-metylosilikonem o grubości 0,33 μ m, wodorem jako gazem nośnym i detektorem płomieniowo-jonizującym (FID).

Na podstawie otrzymanego chromatogramu analizowano piki odpowiadające rozdzielonym kwasom tłuszczowym. Kwasy te, jako składniki lipidów błony komórkowej są bardzo użytecznym narzędziem w klasyfikacji szczepów bakteryjnych [5] i [6].

Porównanie efektywności degradacji octanu winylu

Tabela 1. Wyniki identyfikacji mikroorganizmów glebowych, po zastosowaniu 2000 ppm octanu winylu jako czynnika selekcyjnego, w oparciu o testy API 20NE oraz profil kwasów tłuszczowych

Table 1. Results of the identification of the soil microorganisms ,after the growth in the presence of 2000 ppm of vinyl acetate, on the basis of API 20NE tests and profile of fatty acids

SYMBOL SZCZEPU	API 20NE		PROFIL KWASÓW TŁUSZCZOWYCH	
	%	IDENTYFIKACJA	%	IDENTYFIKACJA
EC1_2001	-	-	43,3	<i>Corynebacterium variabilis</i>
EC1_2002	-	-	29,5 19,9	<i>Bacillus coagulans</i> <i>Clavibacter michiganense</i>
EC1_2003	96,7	<i>Alcaligenes xylosoxydans</i> <i>xylosoxydans</i> <i>xylosoxydans</i>	62,3 46,0 52,5 37,6 32,5 26,4	<i>Alcaligenes xylosoxydans</i> <i>xylosoxydans</i> <i>Alcaligenes xylosoxydans denitrificans</i> <i>Alcaligenes faecalis</i> <i>Yersinia pseudotuberculosis</i> <i>Erwinia rhapontici</i> <i>Erwinia amylovora</i>
EC1_2004	99,2	<i>Pseudomonas putida</i>	62,1	<i>Pseudomonas putida</i>
EC2_2001	98,8	<i>Alcaligenes faecalis</i>	77,2 74,8 53,4 46,8	<i>Alcaligenes faecalis</i> <i>Alcaligenes xylosoxydans</i> <i>xylosoxydans</i> <i>Alcaligenes xylosoxydans denitrificans</i> <i>Yersinia pseudotuberculosis</i>
EC2_2002	97,9	<i>Xanthomonas maltophilia (3_3002)</i>	12,0 11,5	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> <i>Gluconobacter oxidans</i>
EC2_2003	-	-	71,5	<i>Cellulomonas flavigena</i>
EC2_2004	-	-	76,4	<i>Bacillus spheris</i>
EC3_2001	99,2	<i>Pseudomonas putida</i>	32,8	<i>Pseudomonas putida</i> biotyp A
EC3_2002	-	-	-	-
EC3_2003	94,0	<i>Alcaligenes xylosoxydans</i> <i>xylosoxydans</i> <i>xylosoxydans</i>	60,1 39,1	<i>Ochrobacterium anthropi</i> <i>Xanthobacter flavus</i>

			30,5	<i>Xanthobacter agilis</i>
			35,6	<i>Methylobacterium mesophilicum</i>
EC3_2004	-	-	41,3	<i>Staphylococcus kloosii</i>

W tabeli 1 przedstawiono wyniki identyfikacji szczepów zdolnych do wzrostu w obecności octanu winylu (izolacja po zastosowaniu 2000 ppm substratu), w oparciu o testy API 20 NE i profil kwasów tłuszczowych. W każdej mieszanej populacji, również przy izolacji szczepów po zastosowaniu innych dawek octanu winylu (1500 ppm, 3000 ppm), stwierdzano obecność bakterii z rodzaju *Pseudomonas*, należących do gatunku *Pseudomonas putida*.

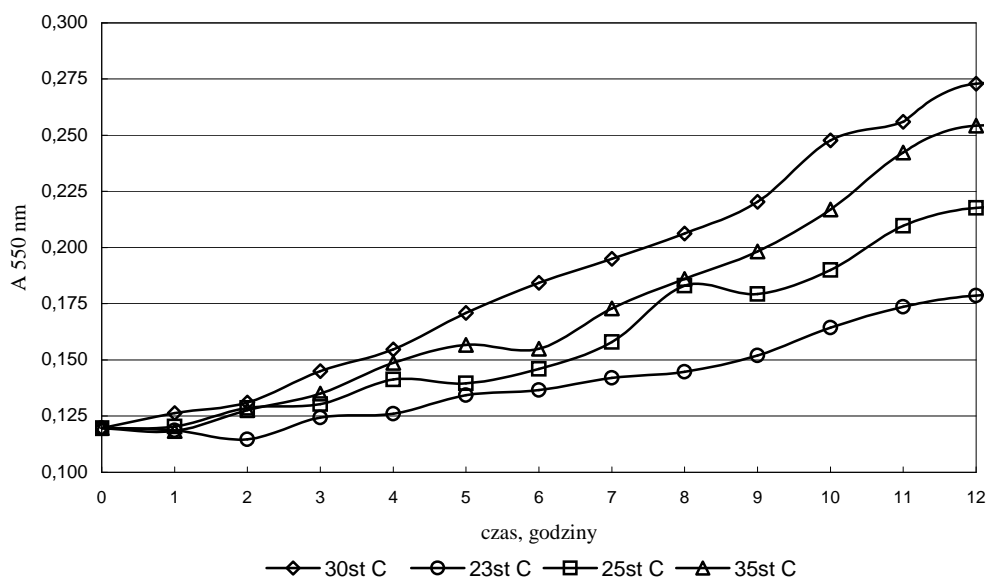
Wszystkie wyizolowane, gramujemne szczepy bakteryjne zostały poddane wstępnej ocenie zdolności do rozkładu octanu winylu poprzez sprawdzenie ich wzrostu w obecności 400 ppm tego związku. W tym celu namnożono poszczególne wyizolowane szczepy bakteryjne w pożywce LB (trypton 10 g, NaCl 10 g, ekstrakt drożdżowy 5 g) w temp. 30°C w ciągu 24 godzin, po czym komórki zwirowano, przemyto i wykorzystano jako inoculum hodowli zawierającej 400 ppm substratu.

Poza wzrostem gęstości optycznej hodowli bakteryjnej (pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda = 550$ nm), istotnym parametrem w ocenie przydatności szczepów do dalszych badań było kłaczkowacenie hodowli, co uważane jest za odpowiedź komórek na obecność toksycznej substancji i ich naturalnym sposobem obrony przed zbyt wysokim poziomem toksyny. Zjawisko to ma często charakter przejściowy; po obniżeniu stężenia toksyny - często w wyniku rozkładu przez same mikroorganizmy - hodowla bakteryjna powraca do stanu normalnej zawiesiny komórek [7].

Spośród szczepów zdolnych do wzrostu w obecności 400 ppm octanu winylu w ciągu 24 godzin dwa, EC1_2004 i EC3_2001, zostały wytypowane do dalszej identyfikacji, opartej na metodach genetycznych tj. analizę sekwencji genów 16SrRNA tych szczepów.

W oparciu o uzyskane wyniki amplifikacji genu kodującego 16SrRNA oraz wyniki testów biochemicznych i profilu kwasów tłuszczowych zakwalifikowano oba szczepy, EC1_2004 i EC3_2001, jako *Pseudomonas putida*.

Dalsze prace prowadzono na drugim z wymienionych szczepów. Sprawdzone wzrost tego szczepu w odżywczym podłożu LB w różnych temperaturach (23°C, 25°C, 30°C, 35°C) przy odczynie środowiska pH = 7 oraz w temperaturze 30°C przy różnych odczynach środowiska (pH = 5; 6; 7; 8; 9). Wyniki pomiarów, przedstawione na rysunkach 1 i 2, wskazują, że optymalny wzrost testowanego szczepu ma miejsce przy temperaturze 30°C i przy odczynie środowiska pH = 7.

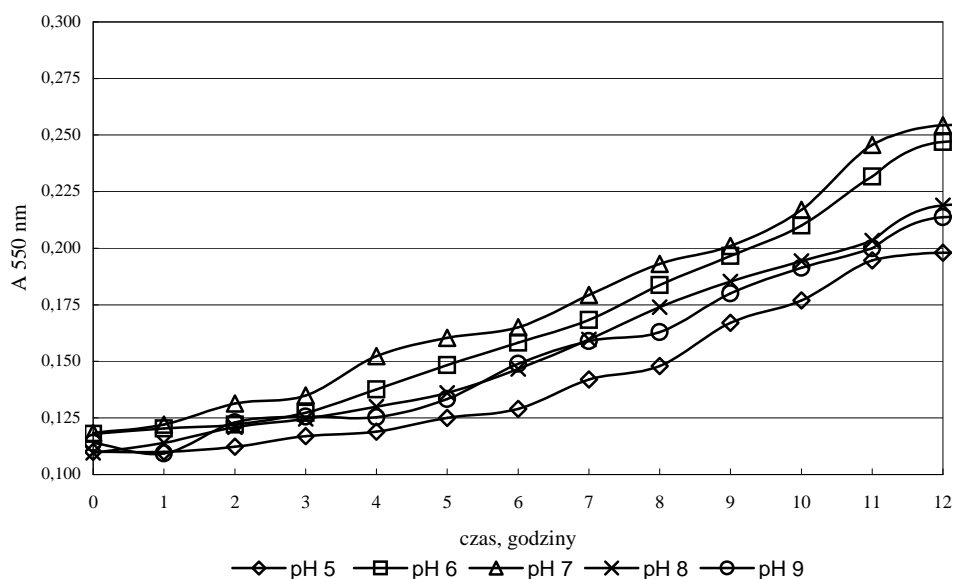


Rys.1 Dynamika wzrostu szczepu *Pseudomonas putida* EC3_2001 w pożywce LB w różnych temperaturach (pH=7)

Fig.1 Dynamics of growth of the *Pseudomonas putida* EC3_2001 in LB medium at different temperatures (pH=7)

3. MATERIAŁY I METODY

Szczep *Pseudomonas fluorescens*, który pochodził z Polskiej Kolekcji Mikroorganizmów, oznaczony jest jako PCM 2123. Szczep przechowywano w postaci liofilizowanej lub na skosach agarowych. Jego aktywacja odbywała się na podłożu agarowym KingB. Wybraną kolonię wprowadzano do bulionu, a następnie powstałą zawiesiną szczepiono roztwór soli mineralnych i dodawano octan winylu. Namnażanie zaadaptowanych bakterii prowadzono w kolbach o pojemności 500 ml zawierających 300 ml zawiesiny. Zachowywano stałe warunki hodowli: stężenie substratu 400 ppm, temperatura 30°C oraz mieszanie 130 rpm. Proces adaptacji bakterii do korzystania z obecnych w medium związków organicznych opisano szczegółowo w pracy [4]. Stężenie biomasy określano mierząc absorbancję zawiesiny (długość fali 550 nm), która następnie była przeliczana na gramy suchej masy według wcześniej przeprowadzonej kalibracji. Stężenia występujących w płynie hodowlanym związków chemicznych określano metodą chromatografii gazowej w aparacie Varian 3800, wyposażonym w kolumnę CP-wax 52 CB i detektor FID.



Rys.2 Wpływ pH pożywki LB na wzrost szczepu *Pseudomonas putida* EC3_2001 w temperaturze 30°C.

Fig.2 Effect of pH on the growth of the *Pseudomonas putida* EC3_2001 in LB medium at temperature 30°C

Biodegradację octanu winylu przez laboratoryjny szczep PCM 2123 oraz wyizolowany szczep EC3_2001 badano w reaktorze periodycznym o objętości roboczej 2 dm³. Każdą hodowlę prowadzono w takich samych warunkach: objętość zawiesiny 1500 ml, pH=7, temperatura 30°C (oba szczepy mają takie same wymagania odnośnie temperatury i pH środowiska), mieszanie 130 rpm i natlenienie na poziomie 5 mg·dm⁻³. Ze względu na lotność badanego związku, układu nie można było napowietrzać. Po przeprowadzeniu prostego testu aktywności katalazy zdecydowano, że stałe stężenie tlenu w roztworze będzie utrzymywane poprzez dozowanie roztworu H₂O₂. Taki sposób natleniania podłoża opisano w pracach [8] oraz [9]. Standardowa elektroda tlenowa umieszczona w reaktorze pozwalała na stałe monitorowanie stężenia tlenu. Gdy spadało ono poniżej 5 mg·dm⁻³ automatycznie dozowano 0,75% roztwór H₂O₂. Stałą wartość pH utrzymywano dozując 10% roztwór KOH.

Badania nad wpływem znacznie większych dawek octanu winylu prowadzono w probówkach typu Falcon o pojemności 50ml. Jako materiał posiewowy wykorzystano komórki, które pochodziły z hodowli przystosowującej prowadzonej przy stężeniu substratu wzrostowego 400 ppm. Do probówki zawierającej 10 ml zawiesiny bakterii wprowadzano taką dawkę octanu winylu, aby stężenia substratu wynosiły odpowiednio 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 i 6000 ppm. Dla każdej dawki zakładano hodowlę w dwóch probówkach, z których pierwszą otwierano po 24

godzinach, a drugą po 72 godzinach. Analizowano ilość biomasy i występujących związków chemicznych.

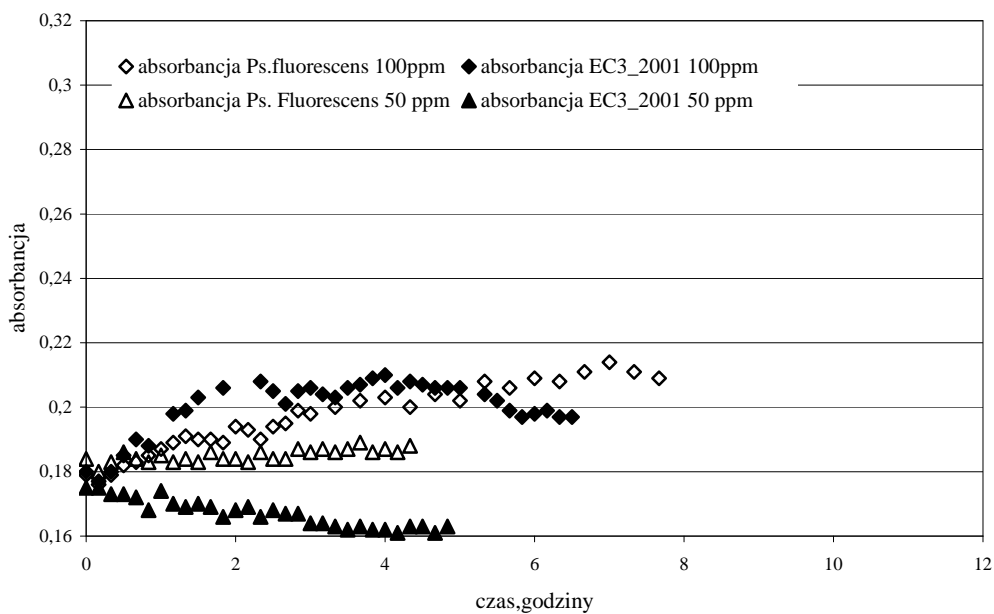
4.ROZKŁAD OCTANU WINYLU - WYNIKI BADAŃ

W czasie eksperymentów badano wpływ stężenia octanu winylu na wzrost biomasy oraz zdolność wybranych szczepów do rozkładu tego związku. Hodowle w reaktorze okresowym różniły się początkowym stężeniem substratu. Najmniejsza podana dawka octanu winylu to 50 µl, co odpowiada stężeniu 31 ppm, zaś największa to 500 µl, co odpowiada stężeniu 310 ppm. Bakterie wprowadzane do reaktora, tzw. inoculum, wcześniej były odwirowane, przemyte roztworem soli mineralnych, a następnie ponownie w nim zawieszane. Takie postępowanie pozwala zapobiec wprowadzeniu do badanego układu jakichkolwiek ilości metabolitów powstałych w trakcie wzrostu biomasy w hodowli bazowej. Każdy eksperyment rozpoczynał się przy podobnej zawartości komórek w roztworze, odpowiadającej absorbancji równej 0,180. Podczas rozkładu octanu winylu tworzą się metabolity: aldehyd octowy, kwas octowy oraz etanol. Ze względu na lotność oraz wysoką reaktywność badanych związków zrezygnowano z kolekcjonowania próbek, a analizę chromatograficzną przeprowadzano bezpośrednio po pobraniu próbki.

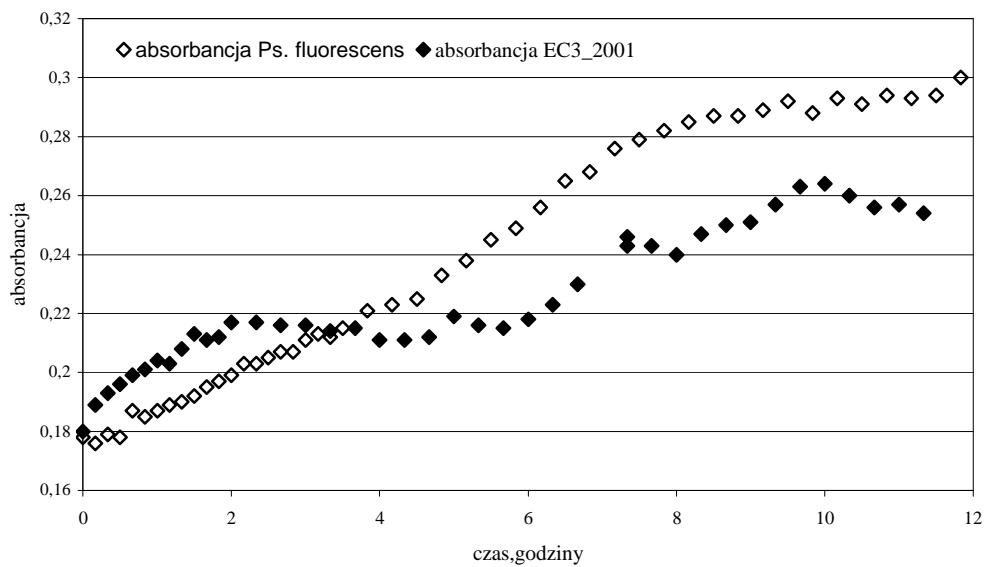
Najmniejsza podana dawka substratu, degradowana przez 5h, okazała się jednak niewystarczająca do zwiększenia ilości biomasy. Uzyskaną w procesach katabolicznych energię mikroorganizmy zużywały na podstawowe funkcje życiowe.

Podwojenie ilości wprowadzanego zanieczyszczenia zainicjowało wolny przyrost *Pseudomonas fluorescens* oraz intensywny, lecz krótkotrwały, wzrost EC3_2001 (rys.3).

Dalsze zwiększanie porcji substratu pozwoliło zaobserwować jeszcze silniejsze zróżnicowanie wzrostu biomasy. Wprowadzając 200 µl bądź 300 µl octanu winylu do hodowli *Pseudomonas fluorescens* uzyskujemy jednolity przyrost biomasy. Po wprowadzeniu tych samych dawek do hodowli EC3_2001 początkowo intensywny wzrost mikroorganizmów po ok. 2 godzinach zostaje przyhamowany (rys.4).

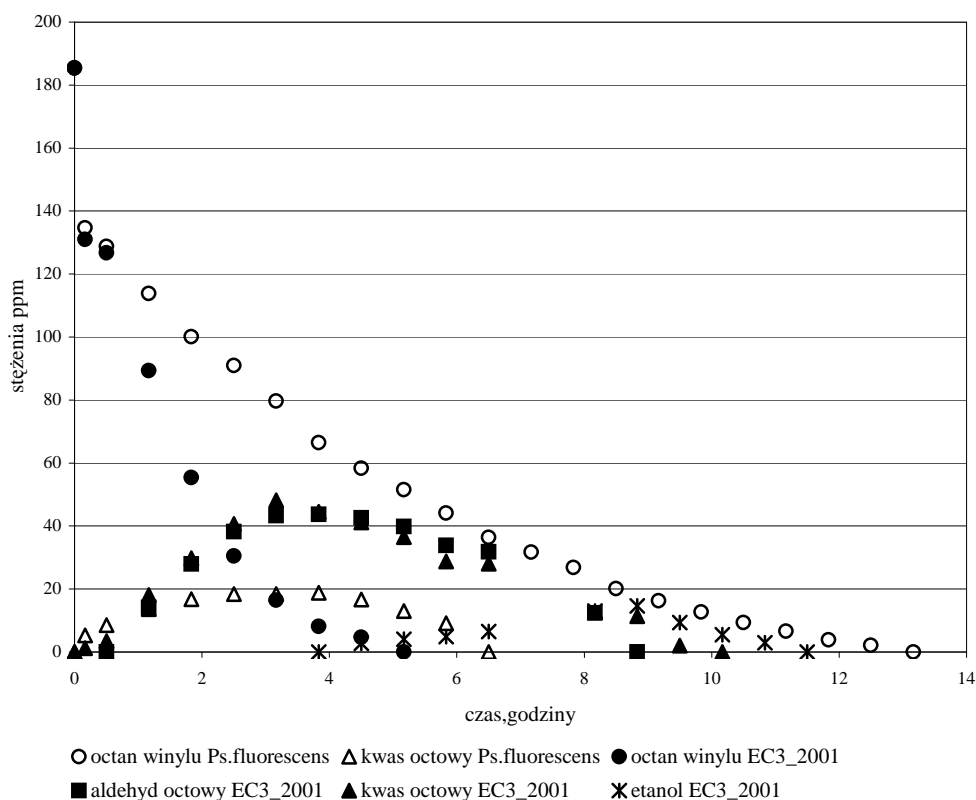


Rys.3 Porównanie wzrostu bakterii ze szczepów *Pseudomonas fluorescens* i *EC3_2001* w tlenowych hodowlach zawierających 50 lub 100 ppm octanu winylu
 Fig.3 Comparison of the growth of *Pseudomonas fluorescens* and *EC3_2001* strains in aerobic culture containing 50 or 100 ppm of vinyl acetate



Rys.4. Wzrost *Pseudomonas fluorescens* i *EC3_2001* w hodowli zawierającej 186 ppm octanu winylu
 Fig.4. Growth of the *Pseudomonas fluorescens* and *EC3_2001* strains in the culture containing 186 ppm of vinyl acetate

Zróżnicowanie wzrostu wybranych szczepów powiązane jest bezpośrednio z przemianami zachodzącymi w czasie biodegradacji, której etapy przedstawiono w pracy [3]. W hodowlach zawierających małe ilości octanu winylu - stężenie do 50 ppm - nie pojawiają się produkty pośrednie. Wraz ze wzrostem stężenia zanieczyszczenia pojawiają się: kwas octowy, aldehyd octowy i etanol. Bakterie *Pseudomonas fluorescens*, rosnące w pożywkach zawierających 62 czy 93 ppm, nie produkowały metabolitów. EC3_2001, rosnące w tych samych pożywkach, produkowały kwas octowy. Gdy stężenie substratu wzrosło do 124 ppm w kulturach *Pseudomonas fluorescens* pojawiał się kwas octowy, a w kulturach EC3_2001 pojawiły się 3 produkty pośrednie. W obecności 310 ppm substratu także *Pseudomonas fluorescens* produkowały 3 metabolity (rys.5 i tabela 2).



Rys.5. Zmiana stężenia octanu winylu, aldehydu octowego, etanolu i kwasu octowego podczas tlenowej biodegradacji 186 ppm octanu winylu

Fig.5. Changes of the concentration of vinyl acetate, acetaldehyde, acetic acid and ethanol during of the biodegradation of 186 ppm of vinyl acetate

Szczepy prezentują dwa sposoby utylizacji zanieczyszczenia. Pierwszym etapem rozkładu octanu winylu jest hydroliza wiązania estrowego, w wyniku której powstają kwas octowy i alkohol winylowy. Ze względu na tautomerizację nietrwałego alkoholu winylowego w reaktorze pojawia się aldehyd octowy. Może on ulec utlenieniu do kwasu octowego bądź redukcji do alkoholu etylowego, w zależności od obecności NAD⁺ i NADH oraz aktywności dehydrogenazy alkoholowej. Analiza próbek pobranych z hodowli *Pseudomonas fluorescens* o stężeniu do 186 ppm nie wykazała obecności aldehydu octowego czy etanolu. Oznacza to, że powstający aldehyd natychmiast utleniany jest do kwasu octowego, a ten włączany jest w cykl Krebsa. Gdy stężenie substratu przewyższa 100 ppm, przemiany cyklu Krebsa są najwolniejszym etapem, stąd obecność kwasu octowego. Podobny mechanizm działania prezentują bakterie szczepu EC3_2001 w hodowlach zawierających mniej niż 100 ppm octanu winylu.

Gdy stężenie jest większe najpierw hydrolizowany jest octan winylu. Wzrastające stężenie toksycznego aldehydu octowego powoduje zahamowanie wzrostu biomasy.

Tabela 2. Wyniki badań biodegradacji octanu winylu w hodowlach zawierających od 31 do 186 ppm substratu

Table 2. Results of vinyl acetate biodegradation in cultures containing from 31 to 186 ppm of substrate

SZCZEP	STĘŻENIE SUBSTRATU	CZAS DEGRADACJI OCTANU WINYLU [H]	CZAS WYKORZYSTANIA WSZYSTKICH ZWIĄZKÓW [H]	WYSTĘPUJĄCE METABOLITY
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	50ul/31 ppm	4,5	4,5	-
	75ul/47 ppm	6,5	6,5	-
	100ul/62 ppm	7,5	7,5	-
	150ul/93 ppm	11,5	11,5	-
	200ul/124 ppm	11,5	11,5	kwas octowy
	300ul/186 ppm	13	13	kwas octowy
EC3_2001	50ul/31 ppm	5	5	-
	75ul/47 ppm	4,5	4,5	-
	100ul/62 ppm	6,5	6,5	kwas octowy
	150ul/93 ppm	8,5	8,5	kwas octowy

Porównanie efektywności degradacji octanu winylu

	200ul/124 ppm	5,5	9,5	aldehyd octowy, kwas octowy, etanol
	300ul/186 ppm	5,5	11,5	aldehyd octowy, kwas octowy, etanol
	500ul/310ppm	5,5	23	aldehyd octowy, kwas octowy, etanol

Cała energia komórek wykorzystywana jest do zmniejszenia ilości toksyny czyli przekształcenia aldehydu w kwas octowy lub etanol. W miarę przekształcania aldehydu w kwas, etanol przekształcany jest w aldehyd.

Podjęto próbę określenia stężenia octanu winylu, przy którym zahamowane zostaną wszystkie funkcje życiowe komórek. W tym celu do zawiesiny bakterii podano różne ilości substratu w zakresie stężeń od 500 do 6000 ppm. Zaobserwowano zwiększenie ilości biomasy w próbkach zawierających octan winylu w stężeniu do 2000 ppm. Podanie 3000 ppm lub więcej redukowało wzrost ilości komórek. Zawsze procent wzrostu biomasy, dla badanych szczepów, był porównywalny lub wyższy dla bakterii *Pseudomonas fluorescens* niż dla EC3_2001. W ciągu 24 godzin oba szczepy w 100% zdegradowały dawkę octanu winylu odpowiadającą stężeniu 500 ppm. Po 72 godzinach nie było substratu także w próbkach zawierających 1000 ppm, a niewielkie ilości znajdowały się w próbkach zawierających 2000 ppm. Zbadano także zawiesiny, do których wprowadzono 3000, 4000, 5000 lub 6000 ppm. Zauważono, że po 72 godzinach było więcej produktów pośrednich niż po 24 godzinach. Szczególnie akumulacja aldehydu octowego jest powodem zahamowania wzrostu biomasy.

W każdym przypadku mniej octanu winylu pozostawało w układach zaszczepionych bakteriami *Pseudomonas fluorescens*. (tabela 3).

Tabela 3. Wyniki badań degradacji octanu winylu w hodowlach zawierających od 500 do 6000 ppm substratu (- brak, + występuje, ↓ spadek stężenia, ↑ wzrost stężenia)

Table 3. Results of vinyl acetate biodegradation in cultures containing from 500 to 6000 ppm of substrate (- lack of, +present, ↓ decrease of concentration, ↑ increase of concentration)

SZCZEP	STĘŻENIE OCTANU WINYLU [PPM]	CZAS [H]	ALDEHYD OCTOWY	ETANOL	KWAS OCTOWY	%DEGRADACJI OCTANU WINYLU
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	500	24	—	—	—	100
		72	—	—	—	100
	1000	24	—	+	+	87
		72	—	—	—	100
	2000	24	+	+	+	48
		72	↓	↑	↑	98
	3000	24	+	+	+	43
		72	↑	↓	↑	83
	4000	24	+	+	+	39
		72	↑	+	↑	69
	5000	24	+	+	+	48
		72	↑	+	↑	61
	6000	24	+	+	+	40
		72	↑	+	↑	56
EC3_2001	500	24	—	+	+	100
		72	—	—	—	100
	1000	24	+	+	+	83
		72	—	—	—	100
	2000	24	+	+	+	50
		72	↓	↑	↑	88
	3000	24	+	+	+	33
		72	↑	↑	↑	79
	4000	24	+	+	+	29
		72	↑	↑	↑	57
	5000	24	+	+	+	29
		72	↑	↑	↑	50
	6000	24	+	+	+	28
		72	↑	↑	↑	37

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu biodegradacji octanu winylu przez laboratoryjny szczep *Pseudomonas fluorescens* oraz wyizolowany z gleby szczep EC3_2001 – *Pseudomonas putida*. Wzrost komórek w obecności octanu winylu jest zależny od początkowego stężenia tego związku oraz od obecności i stężenia produktów pośrednich, do których należą: aldehyd octowy, kwas octowy oraz alkohol etylowy. Pojawienie się w zawiesinie aldehydu octowego skutkuje znacznym spowolnieniem przyrostu biomasy. Z przeprowadzonych badań wynika, że komórki większość energii zużywają na procesy związane ze zmniejszeniem ilości toksyny jaką jest dla nich aldehyd octowy. Gdy jego stężenie w środowisku spada, część uzyskiwanej energii znów wykorzystywana jest do syntezy nowych komórek.

Kultury *Pseudomonas fluorescens*, rosnące w obecności octanu winylu w stężeniach od 500 do 2000 ppm, wykazały większą żywotność komórek i intensywniejszy przyrost biomasy niż kultury szczepu EC3_2001.

Mimo zwiększania stężenia zanieczyszczenia do 6000 ppm nie osiągnięto stanu, w którym bakterie zahamowałyby wszystkie funkcje życiowe. Co prawda w hodowlach zawierających więcej niż 2000ppm substratu nie obserwowano wzrostu biomasy, lecz przebiegały procesy kataboliczne, zmniejszało się stężenie octanu winylu i pojawiały się metabolity. Należy sądzić, że wydłużenie czasu prowadzenia hodowli pozwoliłoby na osiągnięcie takiego stanu środowiska, w którym byłby możliwy ponowny wzrost komórek.

Porównując procent degradacji octanu winylu można zauważyć, że zarówno w czasie 24 jak i 72 godzin *Pseudomonas fluorescens* intensywniej wykorzystują ten związek organiczny.

Dla niskich stężeń octanu winylu w roztworze, a takich należy oczekiwać w procesach oczyszczania powietrza zanieczyszczonego tym związkiem, oba badane szczepy wykazują porównywalną aktywność. Jak wspomniano powyżej, bakterie *Pseudomonas fluorescens* wykazują większą żywotność przy wysokich stężeniach octanu winylu co może być atutem w razie nagłego, drastycznego wzrostu stężenia zanieczyszczenia w instalacji. Biorąc powyższe pod uwagę oraz żmudną procedurę selekcji czystego szczepu z mieszanej populacji bakterii glebowych podjęto decyzję prowadzenia dalszych badań na laboratoryjnym szczepie *Pseudomonas fluorescens*.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] SZKLARCZYK M., *Biologiczne oczyszczanie gazów*, Prace własne IIOŚ Politechniki Wrocławskiej, 65, 1991.
- [2] NIEDER M., SUNARKO B., MEYER O., *Degradation of vinyl acetate by soil, sewage, sludge and the newly isolated aerobic bacterium V2*, Applied and Environm. Microbiol., 1990, 56, 10, 3023.
- [3] BARTELMUS G., KLEPACKA K., GAŚCZAK A., KASPERCZYK D., *Kinetyka biodegradacji octanu winylu w reaktorze okresowym*, Prace Naukowe ICh PAN, Gliwice, 2006, 8, 5.

- [4] KLEPACKA K., BARTELMUS G., GĄSZCZAK A., KASPERCZYK D., *Metodyka adaptacji wybranych mikroorganizmów do biodegradacji lotnych związków organicznych*, Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia, 2003, r.VIII, 1, 1.
- [5] KOZDRÓJ J., VAN ELSAS S., *Struktural diversity of microorganism in chemically perturbed soil assessed by molecular and cytochemical approaches*, J. Microb. Meth. 2001, 43(3), 197.
- [6] MARKIEWICZ Z.: *Struktura i funkcje osłon bakteryjnych*, PWN, Warszawa 1993.
- [7] FARREL A., QUILTY B: *Substrate-dependent autoaggregation of Pseudomonas putida CP1 during the degradation of mono-chlorophenols and phenol*, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2002, 28, 316.
- [8] PIELECKI J, TARGOŃSKI Z., *Zastosowanie niekonwencjonalnej metody natleniania podłoża hodowlanego w procesie jednoczesnej produkcji inulinazy i inwertazy przez drożdże k. Marxianus k-2*, Biotechnologia , 2003, 60, 234.
- [9] FIORENZA S., WARD CH., *Microbial adaptation to hydrogen peroxide and biodegradation of aromatic hydrocarbons*, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 1997, 18, 140.

Praca finansowana jest z projektu zamawianego nr PBZ-MEiN-3/2/2006

AGNIESZKA GĄSZCZAK, IZABELA GREŃ, GRAŻYNA BARTELMUS

COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF THE VINYL ACETATE DEGRADATION BY TWO STRAINS OF *PSEUDOMONAS* BACTERIA

The aim of these studies was to compare the efficiency of the biodegradation process of different doses of vinyl acetate by two bacterial strains : laboratory strain *Pseudomonas fluorescens* (PCM 2123) coming from the Polish Collection of Microorganisms and identified as *Pseudomonas putida* EC3_2001 strain, isolated from samples of soil . Vinyl acetate was the only source of carbon and energy for the tested microorganisms.

The detailed procedure for the isolation of bacteria able to biodegrade vinyl acetate from the mixed populations of soil microorganisms was described. Initial identification (Gram staining, API identification and profile of fatty acids) of bacterial strains, which were isolated according to the described procedure, allowed to select two strains to the further analysis based on the genetic methods. Comparison of 16S rDNA sequences allowed to classify these two strains to the genus *Pseudomonas putida*. Further experiments were conducted using only one strain, denoted as EC3_2001.

The research into the efficiency of vinyl acetate biodegradation by two compared strains was conducted in a batch bioreactor with the capacity of 2 dm³. Every experiment was conducted in the same conditions (the volume of the suspended matter = 1500 ml, pH= 7, temperature = 30 °C, stirring 130 rpm, oxidation ~5 mg· dm⁻³) at changing initial doses of vinyl acetate in subsequent experiments.

The composition of the fluid culture was determined by means of the gas chromatography method measuring the changes in the concentration of vinyl acetate , acetaldehyde, acetic acid and ethyl alcohol. The concentration of biomass was determined by measuring the absorbance of the fluid culture ($\lambda = 550$ nm) and expressing per grams of dry biomass according to the earlier calibration .

It was stated that as for the 500-2000 ppm concentrations of vinyl acetate *Pseudomonas fluorescens* bacteria showed higher vitality and a more intensive growth of biomass than the EC3_2001 strain. Both strains show a comparable activity for lower concentrations of growth substrate in the solution . However, only *Pseudomonas fluorescens* growing on nutrient media containing 62-93 ppm of vinyl acetate did not produce any intermediates.

Taking into consideration the above as well as the laborious procedure of selecting the EC3_2001 strain from a mixed population of soil microorganisms it was decided to conduct further research using the laboratory strain of *Pseudomonas fluorescens*.

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI,
MANFRED JASCHIK

UPROSZCZONE MECHANIZMY I PARAMETRY KINETYCZNE HOMOGENICZNEGO SPALANIA NISKOSTĘŻONYCH MIESZANIN METAN – POWIETRZE

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Termiczne (homogeniczne) spalanie w fazie gazowej niskostężonych mieszanin metan – powietrze występuje zarówno w termicznych jak i katalitycznych reaktorach z rewersją przepływu. Dla modelowania i projektowania takich reaktorów niezbędny jest wiarygodny i w miarę prosty model kinetyki takiego spalania. Literatura zawiera bardzo wiele szczegółowych opisów kinetyki spalania homogenicznego, zwłaszcza uwzględniających skomplikowane reakcje wolnorodnikowe. Użyteczność praktyczna tych zależności jest wątpliwa. W pracy zaprezentowano próbę uzyskania prostego jedno- lub dwustopniowego modelu opisującego globalną kinetykę, wprost od wyjściowych substratów, do końcowych produktów spalania, z pominięciem produktów przejściowych i rodników. Szczególną uwagę zwrócono na możliwość i mechanizm tworzenia się tlenku węgla w procesie spalania. Badania prowadzono dla spalania w wolnej przestrzeni i w wypełnieniu monolitycznym.

Homogeneous combustion of lean methane-air mixtures occurs in both thermal and catalytic reverse-flow reactors. Detailed descriptions of the kinetic of homogeneous combustion are available in the literature, their practical usefulness is however, doubtful. A simple model is proposed which directly describes global kinetics and neglects intermediates and radicals. Special attention is paid to the mechanism of the possible formation of carbon monoxide. The studies of the combustion were done in the free space and over monolith packing.

1. WPROWADZENIE

Znaczące ilości metanu są uwalniane do atmosfery z szybów wentylacyjnych kopalń. Pojedynczy szyb może emitować ponad $500\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ powietrza. Obniżenie tej emisji ma ważne znaczenie i z punktu widzenia ekonomii, środowiska i energetyki, gdyż metan jako paliwo gazowe jest tu niepotrzebnie tracony. W dodatku wzmacnia to efekt cieplarniany. Stężenie metanu w powietrzu wentylacyjnym kopalń

jest niewielkie (poniżej 1 % obj.), więc jego utylizacja poprzez utlenienie w zwykłym procesie spalania bez dodatkowego paliwa nie jest możliwa. Taka mieszanina może jednak być brana pod uwagę jako alternatywne paliwo do produkcji energii, jeśli zastosuje się nowoczesne technologie spalania. Ze względu na niską zawartość metanu najbardziej obiecującym rozwiązaniem utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń wydaje się być autotermiczne spalanie w reaktorach rewersyjnych CFRR (*Catalytic Flow Reversal Reactor*), względnie podobnych lecz niekatalitycznych reaktorach termicznych TFRR (*Thermal Flow Reversal Reactor*). W obu wymienionych rodzajach reaktorów występować będzie homogeniczne spalanie w fazie gazowej, tak więc znajomość zarówno mechanizmu jak i kinetyki tego spalania ma fundamentalne znaczenie dla symulacji matematycznych i projektowania takich reaktorów.

2. PRZEGLĄD MECHANIZMÓW REAKCJI SPALANIA NISKICH WĘGLOWODORÓW

Procesy spalania zazwyczaj opisywane są dużą ilością różnego rodzaju reakcji chemicznych, ze złożoną kinetyką i często z silnym wpływem transportu masy i przepływu płynu. Połączenie przemian chemicznych z transportem w jedną całość jest trudnym zadaniem. Problematyka dotycząca reakcji chemicznych może przyjmować tutaj różny poziom szczegółowości.

W literaturze nie znaleziono jednak mechanizmu kinetycznego takiego spalania metanu, który odpowiadałby potrzebom praktycznym modelowania takich procesów. Reakcja utleniania metanu niewątpliwie jest reakcją wolnorodnikową, składającą się z kilku do nawet kilkuset następujących po sobie reakcji elementarnych (patrz np. skomplikowany schemat wielostopniowej reakcji zamieszczony w pracy [1]). Mechanizm spalania często zapisywany jest w oparciu o serię (od kilkunastu do kilkudziesięciu, a nawet do 835) elementarnych reakcji opisanych równaniami kinetycznymi, które wiąże się numerycznie i oblicza stężenia substratów, produktów pośrednich.

Bardzo szczegółowe mechanizmy spalania metanu uzyskane w wyniku komputerowych symulacji przez różnych autorów znacznie się różnią między sobą [2].

Z praktycznego punktu widzenia symulacje kilkuset reakcji stają się nie tylko uciążliwe, ale i wątpliwe z numerycznego punktu widzenia, bowiem nikt nie zajmuje się propagacją błędów numerycznych w przypadkach, kiedy zmuszeni będziemy do jednoczesnego rozwiązywania kilkuset silnie nieliniowych równań różniczkowych. Dodatkowo w literaturze brak jest wytycznych, który z tych wielu publikowanych, bardzo złożonych modeli powinien być stosowany w konkretnym przypadku praktycznym. Z tego też względu istnieje potrzeba znalezienia takiego opisu kinetyki spalania dla niskich węglowodorów, który byłby pośrednim pomiędzy prostym

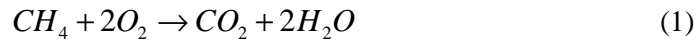
jednostopniowym modelem, a wielostopniowym z ogromną ilością reakcji. Model taki powinien umożliwić wiarygodne określenie takich wielkości jak np. temperatury spalania, czy zmiany koncentracji głównych składników, a także pozwalać na przewidywanie warunków zapłonu lub wygasania reakcji, zawierając małą i łatwą do doświadczalnego zweryfikowania liczbę reakcji. Model taki powinien również, jeśli to możliwe, dobrze przewidywać powstawanie i rodzaj wytwarzanych produktów [3].

Stosunkowo niewiele prac zajmuje się uproszczonymi, użytecznymi w praktyce, modelami spalania homogenicznego, w dodatku trudno jest oszacować zgodność proponowanych równań reakcji z rzeczywistymi procesami zachodzącymi podczas spalania metanu w różnych warunkach.

Przystępując do opracowania matematycznego opisu kinetyki homogenicznego spalania metanu założono, że winien to być model użyteczny do symulacji numerycznych zjawisk w reaktorach z rewersją przepływu (*Flow Reversal Reactor - FRR*), w większej skali wymiarów. Model matematyczny takiego reaktora może być narażony na możliwość kumulacji błędów numerycznych, wynikającą z cyklicznej zmiany warunków początkowych modelu symulujących rewersję przepływu. Powoduje to, że błąd numeryczny wyniku symulacji w poprzednim cyklu rewersji jest „zawracany” do obliczeń jako warunek początkowy w następnym cyklu. Biorąc pod uwagę, że osiągnięcie w FRR cyklicznego stanu ustalonego wymaga symulacji kilkudziesięciu, a nawet czasem kilkuset pół-cykli rewersji, uzyskiwanie wystarczająco dokładnego opisu tego stanu wymaga używania wyrafinowanych metod numerycznych. Sam model FRR jest więc wystarczająco skomplikowany, by jeszcze dodatkowo komplikować go trudnym numerycznie wielostopniowym modelem kinetyki spalania zawierającym zbyt wiele reakcji cząstkowych. Założono więc, że model kinetyki powinien być prosty, jednostopniowy wprost do CO_2 i H_2O jako jedynych produktów lub co najwyżej dwustopniowy z CO jako jedynym produktem pośrednim. Podejście takie wynika z faktu, że doświadczalnie w trwałych produktach spalania stwierdzano obecność wyłącznie CO , CO_2 i H_2O , przy braku np. zauważalnych ilości H_2 .

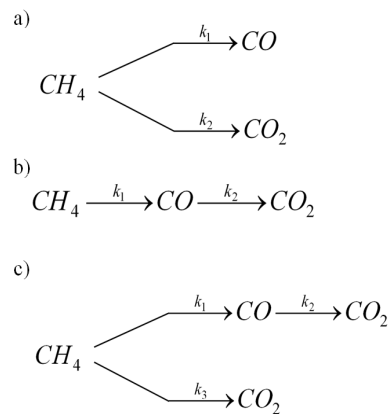
Wykonane w pracy [4] porównanie wyników symulacji dla kilku wybranych jednostopniowych modeli kinetycznych, oraz wyrażane często opinie badaczy zajmujących się homogenicznym spalaniem sugerowały, że zarówno mechanizm spalania jak i parametry kinetyczne uproszczonego modelu mogą silnie zależeć od środowiska, w którym spalanie przebiega. Uzasadnia się to najczęściej tym, że w zależności od wielkości i rodzaju powierzchni, z którą kontaktuje się faza gazowa różny może być stopień aktywacji wolnych rodników. Przypuszcza się, że duża powierzchnia kanałów monolitu może mieć istotny wpływ na rodzaj produktów spalania poprzez aktywowanie i dezaktywację odpowiednich rodników w procesach oksydacyjno-redukcyjnych. Z tego względu badania prowadzono nie tylko dla spalania w wolnej przestrzeni, ale także wewnątrz kanałów monolitu.

Pierwsze badania kinetyki spalania w złożu ziarnistym i w monolicie [5] zakładały prosty model jednostopniowego spalania do CO_2 wg reakcji:



Było to uzasadnione tym, że podczas badań spalania w monolicie (nazwanym dalej: Monolitem A) nie stwierdzano wówczas nawet śladowych ilości CO w produktach. Informacje podane w pracy [6], że przejściowo w produktach mogą jednak pojawiać się znaczne ilości tlenku węgla nie mogły jednak zostać zlekceważone. Relacjonowane w pracy [6] badania prowadzone były w wyłącznie wolnej przestrzeni (bez wypełnienia). Z tego względu postanowiono szczególną uwagę zwrócić na warunki, w których może pojawiać się CO w monolitach, co winno mieć istotny wpływ na przyjętą postać nawet uproszczonego modelu kinetyki.

Dalsze badania zmierzające do określenia takiego modelu prowadzono więc zarówno dla spalania w wolnej przestrzeni, jak i w wypełnieniu monolitycznym o większym rozmiarze kanałów (Monolit B). Ze względu, że w dwóch ostatnich układach w produktach reakcji pojawił się tlenek węgla założono następujące trzy mechanizmy: równoległy, następczy, następczo-równoległy uwzględniające tworzenie się tlenku węgla. Mechanizmy te przedstawiono schematycznie na rys.1.



Rys.1. Założone teoretycznie mechanizmy homogenicznego spalania metanu: a) równoległy, b) następczy, c) następczo-równoległy

Fig.1. Reaction mechanisms studied for the homogeneous combustion of methane: a) parallel, b) consecutive, c) consecutive-parallel

Aby móc odpowiedzieć na pytanie, który z proponowanych wyżej prostych mechanizmów jest odpowiedni dla wybranego układu reakcyjnego, postanowiono wykonać obliczenia kinetyczne dla wszystkich trzech mechanizmów. Następnie dobór mechanizmu opierano o wartość określonego wzorem (2) błędu wyliczanych szybkości reakcji r_i^{calc} wg arbitralnie przyjętych równań kinetycznych od (3) do (6).

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|r_i^{meas} - r_i^{calc}|}{r_i^{meas}} \times 100\% \quad (2)$$

Ze względu na duży nadmiar tlenu, względna zmiana koncentracji tego substratu jest pomijalnie mała i równania kinetyczne rozważanych mechanizmów nie muszą zawierać zmian stężenia tlenu. Wobec powyższego założenia równania kinetyczne można zapisać:

dla mechanizmu równoległego

$$-\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_1^{par} C_{CH_4}^a = k_{1,0}^{par} \exp\left(\frac{-E_1^{par}}{RT}\right) C_{CH_4}^a \quad (3)$$

$$-\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_2^{par} C_{CH_4}^b = k_{2,0}^{par} \exp\left(\frac{-E_2^{par}}{RT}\right) C_{CH_4}^b \quad (4)$$

dla mechanizmu następczego

$$-\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_1^{con} C_{CH_4}^a = k_{1,0}^{con} \exp\left(\frac{-E_1^{con}}{RT}\right) C_{CH_4}^a \quad (5)$$

$$-\frac{dC_{CO}}{dt} = k_2^{con} C_{CO}^b = k_{2,0}^{con} \exp\left(\frac{-E_2^{con}}{RT}\right) C_{CO}^b \quad (6)$$

Natomiast mechanizm następczo-równoległy będący kombinacją dwóch powyższych mechanizmów zapisuje się dodając do równań kinetycznych mechanizmu następczego (5) i (6) równanie dla zachodzącego równoległe jednostopniowego spalania metanu

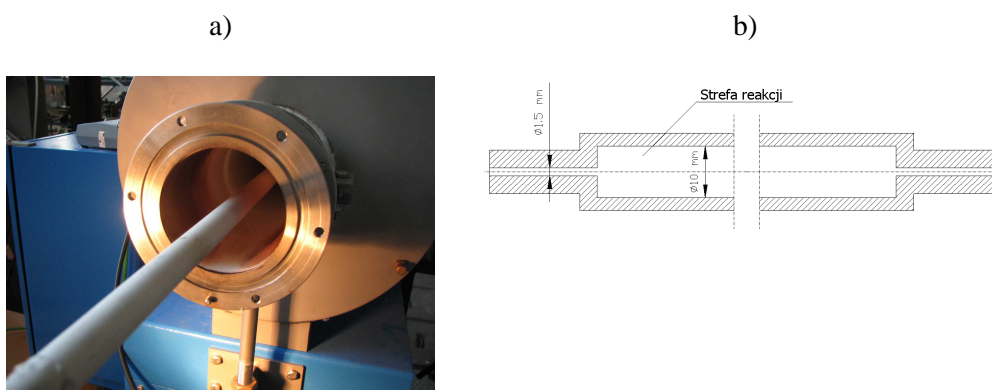
$$-\frac{dC_{CH_4}}{dt} = k_3^{par} C_{CH_4}^c = k_{3,0}^{par} \exp\left(\frac{-E_3^{par}}{RT}\right) C_{CH_4}^c \quad (7)$$

4. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Przeprowadzono badania homogenicznego spalania mieszaniny metan – powietrze o stężeniu metanu odpowiadającym jego zawartości w górniczych gazach wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego. Doświadczenia wykonano w trzech wariantach w piecu rurowym: w wolnej przestrzeni oraz ze stałym złożem monolitycznym A i B.

4.1. SPALANIE W WOLNEJ PRZESTRZENI

Badania spalania metanu w wolnej przestrzeni prowadzono w reaktorze (rys.2). Ceramiczna komora spalania (rys.2b) znajdowała się wewnątrz umieszczonej centralnie w piecu rurze ceramicznej (rys.2a) i miała wymiary 10 mm x 210 mm. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur 500 do 890 °C i dla stężeń metanu w zakresie od 0,5 do 1,4 % obj., przy natężeniu przepływu 120 l·h⁻¹. Doprowadzanie i odprowadzanie reagentów z komory reakcyjnej odbywało się za pomocą przewodów o małej średnicy. Przy odpowiednio dobranym natężeniu przepływu znaczna różnica prędkości liniowej pomiędzy przewodami transportowymi (18,9 m·s⁻¹) a strefą reakcji (0,42 m·s⁻¹) pozwoliła uniknąć spalania w przewodach transportowych, lokalizując proces wyłącznie w strefie reakcji.



Rys.2. Reaktor bez wypełnienia centralnie umieszczony w piecu rurowym: a) fotografia stanowiska, b) szkic komory spalania

Fig.2. Free space reactor with centrally placed tube in the oven: a) setup photograph, b) sketch of the combustion chamber

4.2. SPALANIE NA MONOLITACH

Badania spalania w wypełnieniu wykonywane były dla dwóch rodzajów monolitów, których parametry podaje Tabela 1.

Monolity różniły się między sobą nie tylko rozmiarem kanałów, grubością ścianek ale przede wszystkim powierzchnią właściwą. Badania kinetyki spalania w złożu monolitycznym A prowadzone były w roku 2006 i ich wyniki opisano w publikacji [5]. W obydwu przypadkach reaktor stanowiła rura ceramiczna symetrycznie umieszczona w piecu wypełniona monolitem. Dane techniczne dotyczące omawianych reaktorów zawiera Tabela 1, natomiast parametry procesu zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 1. Parametry wypełnienia monolitycznego

Table 1. Parameters of the monolith packing

Ilość	Jednostka	Monolit A	Monolit B
Średnica reaktora	cm	3,9	6,5
Długość monolitu ^{*)}	cm	40 (4 × 10)	120 (4 × 30)
Szerokość kanału	mm	2	3
Grubość ścianki	mm	0,5	0,7
OFA (Open frontal area)	%	64	66
GSA (Geometric surface area)	m ² ·m ⁻³	1200	870
CPSI (Channels per square inch)	1·inch ⁻²	~100	~50
*) Całkowita długość monolitu nie oznacza długości strefy spalania, która była określana dla każdego eksperymentu oddzielnie.			

Tabela 2. Parametry procesu dla reaktorów ze złożem monolitycznym

Table 2. Process parameters for reactors with monolith packing

Rodzaj wypełnienia	Jednostka	Monolit A	Monolit B
Zakres temperatur	°C	470 – 660	660 – 820
Zakres stężeń	% obj.	0,2 – 1,7	0,38 – 1,2
Natężenie przepływu	Nm ³ ·h ⁻¹	0,5	0,8

Stanowisko badawcze i sposób umieszczenia wycinków monolitu w rurze pokazano na rys.3.



Rys.3. Ilustracja stanowiska badawczego do badań spalania w bloku monolitycznym

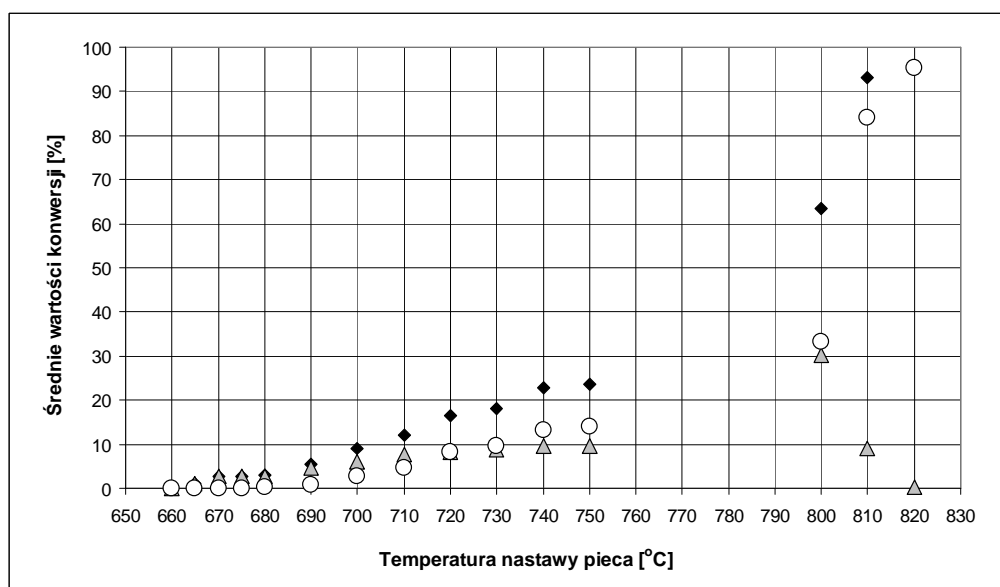
Fig.3. Experimental installation to study combustion over the monolith packing

W obydwu wariantach prowadzenia eksperymentów mierzono temperaturę wewnątrz reaktora, stężenia gazów: metanu na wlocie i metanu, tlenku węgla i dwutlenku węgla na wylocie.

4.2. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Najważniejszą różnicą pomiędzy wytworzonymi produktami reakcji spalania w zależności od zastosowanego układu reakcyjnego jest pojawianie się tlenku węgla bądź jego brak. W ramach badań na złożu monolitycznym A nie stwierdzono, nawet śladowych ilości CO w gazach wylotowych z reaktora, co pozwoliło na przyjęcie prostego jednostopniowego modelu reakcji (1) prowadzącego do powstania jedynie CO₂ i H₂O.

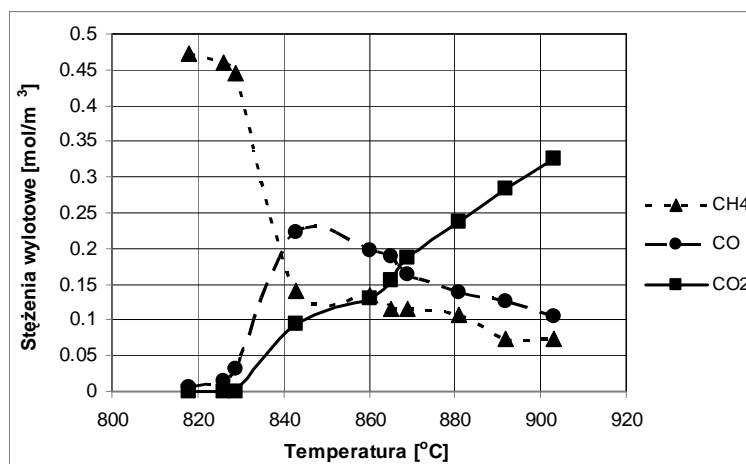
Natomiast, ten sam proces prowadzony w pustej przestrzeni i w reaktorze z monolitem B przebiegał niewątpliwie według innego mechanizmu reakcji, skoro oprócz dwutlenku węgla i pary wodnej stwierdzono w pewnych zakresach temperatur tworzenie się znacznych ilości tlenku węgla. Przykładowe zmiany konwersji metanu do poszczególnych produktów w układzie z Monolitem B pokazano na rys.4.



Rys.4. Średnie konwersje metanu: całkowita (♦ α_{CH_4}), do tlenku węgla (▲ $\alpha_{CH_4/CO}$), do dwutlenku węgla (○ α_{CH_4/CO_2}) względem zadanej temperatury pieca

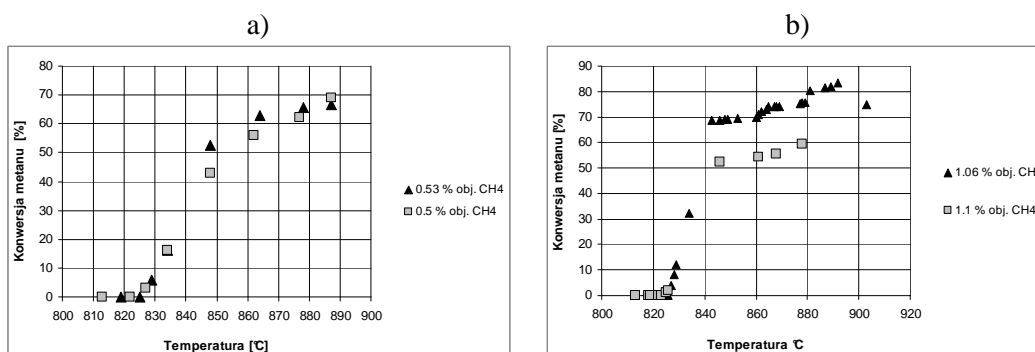
Fig.4. Average conversions of methane: total (♦ α_{CH_4}), to carbon monoxide (▲ $\alpha_{CH_4/CO}$) and to carbon dioxide (○ α_{CH_4/CO_2}) vs. preset temperatures of the oven

W przypadku prowadzenia procesu w wolnej przestrzeni konwersja metanu do tlenku węgla sięgała nawet 43 %. Wykonane w podobnym zakresie temperatur badania w ogólnym zarysie zgadzają się z uzyskanymi niezależnie i opisanymi w pracy [6]. Charakterystyczne jest jednak to, że w przypadku badań opublikowanych w pracy [6] zauważa się wyraźne przesunięcie momentu intensywnego tworzenia się CO_2 w kierunku wyższych temperatur, co świadczyłoby o zdecydowanej przewadze mechanizmu następczego, bądź nawet, jak przyjęli autorzy pracy [6] na istnienie wyłącznie tego mechanizmu. W profilach pokazanych na rys.5. takie przesunięcie o ile istnieje, jest zdecydowanie mniejsze. Mogłoby to świadczyć o znacznym jednoczesnym udziale mechanizmu równoległego, a może nawet o jego przewadze.



Rys.5. Profile zmian stężeń gazów wylotowych z reaktora w zależności od temperatury w strefie reakcji dla spalania w pustej przestrzeni wg ICh PAN

Fig.5. Outlet concentration profiles vs. temperature for an empty reactor



Rys.6. Zależność konwersji metanu od temperatury dla stężeń wlotowych 0,53 % obj., 0,5 % obj., 1,06 % obj. i 1,1 % obj. dla spalania w wolnej przestrzeni

Fig.6. Conversion degree of methane vs. temperature for inlet concentration of CH_4 of 0,53 vol.%, 0,5 vol.%, 1,06 vol.% and 1,1 vol.% (combustion in free space)

Kolejna bardzo ważna różnica w uzyskanych wynikach badań dotyczy temperatury zapłonu mieszaniny metan – powietrze. Porównując ten sam proces spalania metanu przebiegający w różnych układach np. w wolnej przestrzeni i na stałym złożu monolitycznym A, zauważono istotną różnicę wartości temperatury zapłonu mieszaniny sięgającą nawet 300 °C (temperatura zapłonu wynosiła 830 °C dla spalania w wolnej przestrzeni a 530 °C dla spalania w Monolicie A). Natomiast dla Monolitu B stwierdzono wartość pośrednią 675 °C. Ponadto stwierdzono, że w przeciwieństwie do reaktorów z wypełnieniem spalanie w pustej przestrzeni przebiega niestabilnie, a konwersja dla podobnych stężeń wlotowych i temperatur spalania jest często niepowtarzalna (rys.6b), co znacznie utrudnia wyznaczenie parametrów kinetycznych.

Tabela 3. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych
Table 3. The estimated values of the kinetic parameters

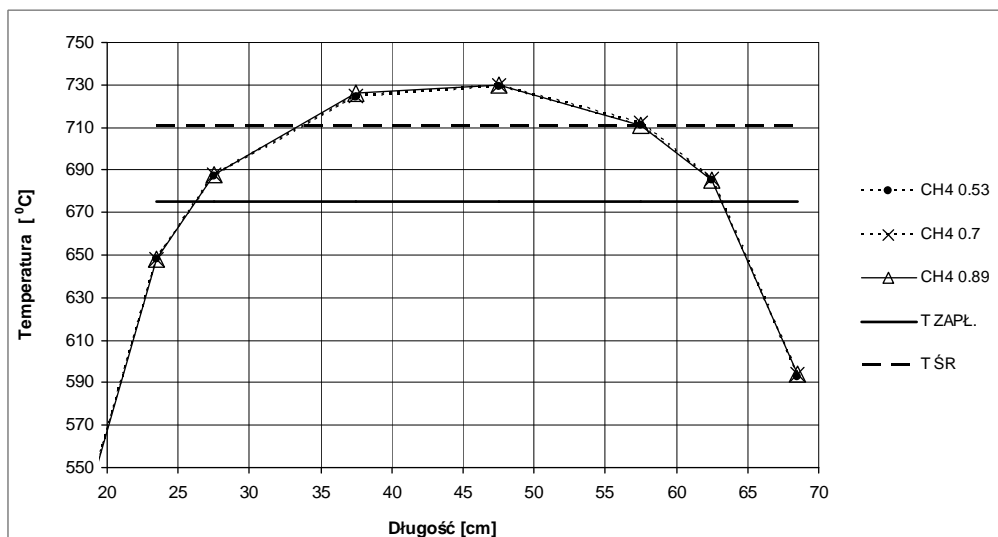
UKŁAD REAKCYJNY (Temperatura zapłonu)	MECHANIZM REAKCJI		REAKCJA	E	k_0	a, b, c	Błąd ^{*)}
				[J mol ⁻¹]	[mol ^(1-a) m ^{-3(1-a)} s ⁻¹]	[-]	[%]
WOLNA PRZESTRZEŃ ($T_{ZAPL.} \approx 830$ °C)	DWUSTOPNIOWY	RÓWNOLEGŁY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{k_1} 2CO + 4H_2O$	222 647	$2,99 \times 10^{10}$	1	6,24
			$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{k_2} CO_2 + 2H_2O$	1125 422	$1,52 \times 10^{52}$	1	26,53
		NASTĘPCZY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{k_1} 2CO + 4H_2O$	358 822	$1,66 \times 10^{18}$	1,5	9,82
			$2CO + O_2 \xrightarrow{k_2} 2CO_2$	588 276	$6,64 \times 10^{28}$	1,7	14,23
	TRÓJSTOPNIOWY	NASTĘPCZO – RÓWNOLEGŁY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{k_1} 2CO + 4H_2O$	290 651	$6,09 \times 10^{15}$	1,4	9,37
			$2CO + O_2 \xrightarrow{k_2} 2CO_2$	527 101	$9,17 \times 10^{26}$	2,2	14,89
$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{k_3} CO_2 + 2H_2O$			999 074	$2,68 \times 10^{47}$	1	23,51	
MONOLIT A ($T_{ZAPL.} \approx 530$ °C)	JEDNOSTOPNIOWY		$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{k} CO_2 + 2H_2O$	130 622	$6,86 \times 10^6$	0,94	6,10
MONOLIT B ($T_{ZAPL.} \approx 675$ °C)	DWUSTOPNIOWY	RÓWNOLEGŁY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{k_1} 2CO + 4H_2O$	79 904	$2,84 \times 10^2$	1	9,38
			$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{k_2} CO_2 + 2H_2O$	260 304	$8,71 \times 10^{11}$	1	15,76
		NASTĘPCZY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{k_1} 2CO + 4H_2O$	112 996	$2,52 \times 10^4$	0,9	20,88
			$2CO + O_2 \xrightarrow{k_2} 2CO_2$	138 388	$2,95 \times 10^6$	1,1	13,78
	TRÓJSTOPNIOWY	NASTĘPCZO – RÓWNOLEGŁY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{k_1} 2CO + 4H_2O$	127 734	$1,39 \times 10^5$	0,8	9,67
			$2CO + O_2 \xrightarrow{k_2} 2CO_2$	170 952	$9,84 \times 10^7$	1	13,27
$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{k_3} CO_2 + 2H_2O$			306 927	$6,95 \times 10^{13}$	0,7	18,60	
*) Średni błąd względny modułowy wyliczany z zależności (2)							

Ze względu na pojawienie się w pewnych zakresach temperatur tlenku węgla w strefie reakcji (w układach: wolna przestrzeń, monolit B) i konieczność jego uwzględnienia w opisie mechanizmu reakcji postanowiono wykonać obliczenia stałych kinetycznych oddzielnie dla trzech mechanizmów: równoległego, następczego i następczo-równoległego.

Zestawienie wszystkich wyznaczonych parametrów kinetycznych pokazano w Tabeli 3.

Podobnie jak w pracy [5] do obliczania parametrów kinetycznych reakcji homogenicznego spalania metanu przyjęto założenie izotermiczności w strefie spalania. Za strefę spalania przyjmowano tę część monolitu, w której temperatura była wyższa od temperatury zapłonu mieszaniny.

Wyznaczanie długości strefy spalania jak i średniej temperatury spalania odbywało się w następujący sposób. Dla każdej zadanej temperatury pieca i stężenia wlotowego metanu mierzono temperaturę wzdłuż monolitu uzyskując w ten sposób rzeczywiste profile temperatur. Za temperaturę spalania przyjmowano najwyższą zmierzoną temperaturę (niezależną od stężenia wlotowego metanu) dla której spalanie nie zachodziło (konwersja metanu wynosiła zero). Przykładową temperaturę zapłonu dla reaktora z wypełnieniem monolitycznym B przedstawiono ciągłą linią na rys.7.

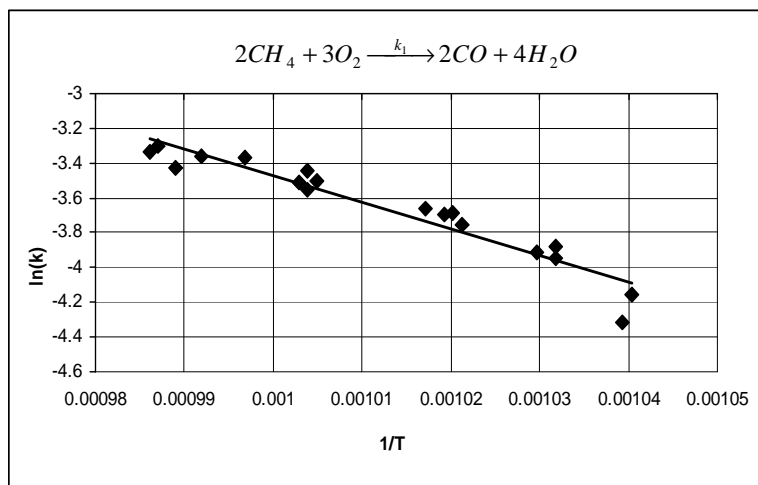


Rys.7. Przykładowy profil temperatur wzdłuż monolitu przy stałej wartości zadanej temperatury pieca i zmiennym stężeniu wlotowym metanu [% obj.]

Fig.7. An example of the temperature profiles along the monolith for the constant preset temperature of the oven and various inlet methane concentrations [vol. %] during kinetic experiments

Jak pokazano na rys.7. profile temperatur praktycznie nie zależą od wartości stężenia wlotowego metanu. Linia temperatury zapłonu pozwala wyznaczyć tzw. długość strefy spalania w monolicie L_{comb} , a tym samym tą część monolitu w której

zachodzi spalanie. Jako temperaturę spalania metanu w omawianej strefie przyjmowano wartość równą średniej z temperatur występujących w tej strefie (linia przerywana), która w dalszej kolejności posłużyła do wyznaczania kolejnych punktów na wykresach Arrheniusa. Przykład takiego wykresu (dla reakcji metanu do tlenku węgla dla mechanizmu następczo – równoległego) pokazano na rys.8.



Rys.8. Wykres Arrheniusa dla mechanizmu następczo - równoległego – konwersja metanu do tlenku węgla

Fig.8. The Arrhenius plot for the consecutive-parallel scheme – conversion of methane to carbon monoxide

W przypadku reakcji biegnącej w wolnej przestrzeni wartości parametrów kinetycznych w mechanizmie równoległym i następczo-równoległym dla reakcji utleniania CH_4 do CO_2 tracą sens fizyczny (patrz Tabela 3). Tak duże wartości energii aktywacji i stałej przed-eksponencjalnej dają po podstawieniu do równania kinetycznego wartości zbliżone do symbolu nieoznaczoności ($\infty \cdot 0$). Użyteczność takiego modelu jest wątpliwa i dlatego lepszym wydaje się przyjęcie, że reakcja spalania metanu w wolnej przestrzeni może być zapisana za pomocą uproszczonego mechanizmu reakcji następczych. Również rozważany mechanizm następczo-równoległy sugeruje, że dwutlenek węgla podczas spalania w pustej przestrzeni jest produktem reakcji następczej utleniania CO a nie bezpośrednio CH_4 . Świadczyć o tym może bardzo wysoka energia aktywacji oraz wartość stałej przed-eksponencjalnej dla tej samej reakcji zarówno w mechanizmie równoległym jak i następczo-równoległym. Dla porównania przeliczono z danych zawartych w pracy [6] wartości stałej przed-eksponencjalnej i energii aktywacji. Dla spalania w wolnej przestrzeni otrzymano tam dla reakcji utleniania metanu do CO wartości: $k_1^{con} = 1,24 \times 10^{21} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ oraz

$E_1^{con} = 427\,065 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$, czyli są to wartości zbliżone do analogicznego przypadku w wynikach prezentowanych w Tabeli 3.

Szczegółowe wyniki badań dla reaktora z wypełnieniem monolitycznym A zostały podane w pracy [5]. Należy jedynie podkreślić, że podczas spalania w tym monolicie nie stwierdzono pojawiania się CO w produktach, co pozwoliło opisać kinetykę prostym równaniem jednostopniowego mechanizmu reakcji.

Homogeniczne spalanie metanu w monolicie B prowadziło jakościowo do identycznych produktów reakcji jak w przypadku spalania w wolnej przestrzeni. Podobnie jak dla wolnej przestrzeni tak dla Monolitu B oddzielnie wyznaczono stałe kinetyczne dla mechanizmów następczego, równoległego i następczo-równoległego. Wyniki obliczeń prezentowane w Tabeli 3 sugerują, że mechanizm następczo-równoległy najlepiej nadaje się do opisu kinetyki w tym układzie. Wartości błędu zamieszczone w Tabeli 3 wyznaczone były wyłącznie dla zakresu temperatur, przy których konwersja metanu nie przekraczała 25%. Był to zakres, w którym tworzone były ilości CO porównywalne z ilością CO₂. W niektórych przypadkach (mechanizm równoległy) błąd estymacji dramatycznie rośnie dla wyższych temperatur, kiedy ilość CO spada w pobliże zera. Tym samym mały błąd estymacji w Tabeli 3 dla mechanizmu równoległego niekoniecznie przesądza o praktycznej użyteczności otrzymanego równania kinetycznego, gdyż formuła typu (3) nie pozwala zasymulować zakresu temperatur, w których szybkość tworzenia CO spada (patrz rys.4). Z tego względu mechanizm równoległy powinien być z góry odrzucony w analizie wyników wykonanych badań. Nie wyklucza to możliwości podjęcia próby wyznaczania kinetyki dla tego mechanizmu, jednak przy założeniu innej niż wzór (3) formuły na szybkość reakcji utleniania do CO. Mechanizm następczy można odrzucić ze względu na większe niż dla mechanizmu równoległo-następczego wartości błędu wyliczanej szybkości reakcji w zakresie temperatur, w którym określano kinetykę dla tego mechanizmu.

Tak więc, w przypadku Monolitu B mechanizm następczo-równoległy wydaje się najlepiej opisywać reakcję utleniania metanu z uwzględnieniem powstawania zarówno CO₂ jak i CO.

Analizując otrzymane wartości parametrów kinetycznych takich jak energia aktywacji E oraz stała przed-eksponencjalna k_0 (Tabela 3) dla badanych układów reakcyjnych można przyjąć, że najlepiej opisującymi mechanizmami dla poszczególnych układów są:

- a) wolna przestrzeń – mechanizm następczy,
- b) monolit A – mechanizm jednostopniowy,
- c) monolit B – mechanizm następczo-równoległy.

5. PODSUMOWANIE

Otrzymane zależności kinetyczne dla trzech różnych przestrzeni, w których zachodziło spalanie nisko stężonych mieszanin metan-powietrze wskazują na silną zależność uzyskanego opisu kinetyki utleniania od rodzaju przestrzeni, w której prowadzono eksperymenty. Sugerują również, że wielkość powierzchni, z którą kontaktuje się faza gazowa może mieć istotny wpływ na aktywację i dezaktywację rodników, co w efekcie może zmieniać mechanizmy reakcji i mieć wpływ zarówno na kinetykę spalania jak i produkty przejściowe.

Silnie różniące się wyniki badań dla monolitów A i B (różnica powierzchni właściwej (GSA) o około $330 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) mogą sugerować, „pseudo-kalityczne” oddziaływanie powierzchni ścianek monolitu na proces homogenicznego spalania metanu. Szczegółowe wnioski z przeprowadzonych badań można ująć następująco:

- a) Temperatura zapłonu homogenicznego spalania metanu silnie zależy od wielkości powierzchni, z którą kontaktują się składniki w procesie. Im mniejsza jest ta powierzchnia, tym wyższa jest temperatura zapłonu. W Monolicie A, posiadającym kanały o małych rozmiarach temperatura ta była ok. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ niższa niż w wolnej przestrzeni.
- b) Uproszczony model kinetyki winien uwzględniać tworzenie się tlenku węgla, jako produktu pośredniego, gdyż w pewnych warunkach (wolna przestrzeń i Monolit B - o dużych rozmiarach kanałów) w niższych temperaturach mogą przejściowo tworzyć się znaczne ilości CO.
- c) Przyjęcie mechanizmu reakcji równoległych (3) i (4) prowadzić może do powstania w modelu kinetycznym członów zbliżonych do członu matematycznie nieokreślonego ($\infty \times 0$), co w obliczeniach numerycznych może skutkować bardzo dużymi błędami. Fizycznie taki model nie jest w stanie zasymulować sytuacji, w której produktem końcowym jest tylko CO_2 inaczej, jak przez całkowite odrzucenie reakcji utleniania CH_4 do CO i zastąpienie modelu dwustopniowego modelem jednostopniowym z całkowitym spalaniem metanu wg reakcji (1). Tak więc ten mechanizm nie powinien być brany pod uwagę.
- d) Najbardziej elastycznym modelem wydaje się być model następczo-równoległy, gdyż uwzględnia on możliwość zarówno udziału bezpośredniego spalania CH_4 do CO_2 , jak i spalania następczego do CO_2 poprzez produkt pośredni CO. Jednak w przypadku spalania w wolnej przestrzeni mechanizm ten prowadzi również do zapisu równania kinetycznego zbliżającego się do członu nieoznaczonego ($\infty \times 0$). Wówczas lepszym opisem jest mechanizm następczy.
- e) W przypadkach, kiedy eksperymentalnie nie stwierdza się tworzenia tlenku węgla (spalanie w Monolicie A o małym rozmiarze kanałów) wystarczająco dokładnym jest mechanizm jednostopniowy wg reakcji (1).

Praca była częściowo finansowana przez MNiSW (Projekt Badawczy Rozwojowy Nr R 14 020 02).

OZNACZENIA - SYMBOLS

a, b, c	- wykładniki potęgowe dla stężenia metanu w równaniu kinetycznym exponents at methane concentration in the kinetic equation
C_i	- stężenie składnika i , mol m^{-3} concentration of component i
E_j^{con}	- energia aktywacji w j -tym równaniu kinetycznym mechanizmu następczego, kJ mol^{-1} activation energy in the j -th kinetic equation for the consecutive scheme
E_j^{par}	- energia aktywacji w j -tym równaniu kinetycznym mechanizmu równoległego, (kJ mol^{-1}) activation energy in the j -th kinetic equation for the parallel scheme
k_j^{con}	- stała szybkości reakcji w j -tym równaniu kinetycznym mechanizmu następczego, $\text{mol}^{(1-a)} \text{m}^{-3(1-a)} \text{s}^{-1}$ reaction rate constant in the j -th kinetic equation for the consecutive scheme
$k_{j,0}^{con}$	- stała przed-eksponencjalna w j -tym równaniu kinetycznym mechanizmu następczego, $\text{mol}^{(1-a)} \text{m}^{-3(1-a)} \text{s}^{-1}$ pre-exponential factor in the j -th kinetic equation for the consecutive scheme
k_j^{par}	- stała szybkości reakcji w j -tym równaniu kinetycznym mechanizmu równoległego, $\text{mol}^{(1-a)} \text{m}^{-3(1-a)} \text{s}^{-1}$ reaction rate constant in the j -th kinetic equation for the parallel scheme
$k_{j,0}^{par}$	- stała przed-eksponencjalna w j -tym równaniu kinetycznym mechanizmu równoległego, $\text{mol}^{(1-a)} \text{m}^{-3(1-a)} \text{s}^{-1}$ pre-exponential factor in the j -th kinetic equation for the parallel scheme
k_0	- stała przed-eksponencjalna w równaniu kinetycznym, $\text{mol}^{(1-a)} \text{m}^{-3(1-a)} \text{s}^{-1}$ pre-exponential factor in kinetic equation
L_{comb}	- długość strefy spalania, cm length of the combustion zone
n	- ilość punktów eksperymentalnych uwzględnianych w obliczeniach kinetyki number of experimental points used in the estimation of kinetics
R	- stała gazowa, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ gas constant
r_i^{meas}	- szybkość reakcji mierzona eksperymentalnie, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ reaction rate measured experimentally
r_i^{calc}	- szybkość reakcji wyliczana z równania kinetycznego, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ reaction rate calculated from kinetic equation
t	- czas, s time
T	- temperatura, K lub $^{\circ}\text{C}$ temperature
T_{SR}	- średnia temperatura w strefie reakcji monolitu, K lub $^{\circ}\text{C}$ average temperature in the reaction zone of the monolith

T_{ZAPL}	- temperatura zapłonu reakcji, K lub °C ignition temperature
α_{CH_4}	- średnia całkowita konwersja metanu, % average total conversion of methane
$\alpha_{CH_4/CO}$	- średnia konwersja metanu do tlenku węgla, % average total conversion of methane to carbon monoxide
α_{CH_4/CO_2}	- średnia konwersja metanu do dwutlenku węgla, % average total conversion of methane to carbon dioxide
Δ	- średni błąd modułowy szybkości reakcji, % average relative error for the reaction rate

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] DE JOANNON M., SABIA P., TREGROSSI A., CAVALIERE A., *Dynamic behavior of methane oxidation in premixed flow reactor*. Combust. Sci. and Tech., 2004, 176, 769-783.
- [2] BARBE P., BATTIN-LECLERC F., COME G.M., *Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K*. J. Chim. Phys., 1995, 92, 1666-1692.
- [3] KEE R.J., *On reduced mechanisms for methane-air combustion in nonpremixed flames*. Combustion and Flames, 1990, 80.
- [4] GOSIEWSKI K., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., TANCZYK M., *Kinetics of thermal combustion of lean methane-air mixtures in reverse flow reactors*. Chemical and Process Engineering, 2007, 28, 335-345.
- [5] GOSIEWSKI K., MATROS YU. SH., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., et al., *Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors*. Chemical Engineering Science, 2008, 63, 5010-5019.
- [6] SLEPTEREV A.A., SALNIKOV V.S., TSYRULNIKOV P.G., NOSKOV A.S., et al., *Homogeneous high-temperature oxidation of methane*. React. Kinet. Catal. Lett., 2007, 91, 273-282.

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

A STUDY ON THERMAL COMBUSTION OF LEAN METHANE – AIR MIXTURES: SIMPLIFIED REACTION MECHANISM AND KINETIC EQUATIONS

The combustion of lean methane – air mixtures combined with the recovery of the heat of reaction is an important problem for the mining industry, as methane concentration in mine ventilation air is usually below 1 vol.%. Since the flowrates of this air from a single ventilation shaft usually exceed 500 000 m³·h⁻¹, the methane gas should be somehow utilized rather than released into the atmosphere. One of the most reasonable options seems to be the combustion of CH₄ in reverse-flow reactors with the simultaneous heat recovery. Both catalytic and non-catalytic (thermal) reverse-flow reactors are intensively studied. In both types of reactors homogeneous combustion occurs in the gas phase.

Therefore, the knowledge of the mechanism and kinetics of the combustion is crucial in the design and simulation studies.

The homogeneous oxidation of methane is undoubtedly a free-radical reaction which may consist of several (or even hundreds) of elementary reactions. An extensive literature survey did not yield any unique kinetic mechanism for the homogeneous combustion of methane. The process is often described based on elementary reactions (from around a dozen to several tens to as many as 835). Highly detailed and complex combustion mechanisms obtained by several authors using numerical simulations may differ widely. Moreover, the open literature does not provide any clue as to which of the whole variety of the models should be used in a specific case. Consequently, alongside these complex kinetic models attempts have been made to describe homogeneous combustion using a simplified single-step (or containing less than ten steps, at most) model of the process, which would bypass the most of free-radical reactions.

The previous studies carried out on a Monolith A packing, with relatively narrow channels, were thus extended onto combustion in a free space and Monolith B with wider channels. A comparison between methane combustion in a free space and the same process over a monoliths reveal that the ignition temperatures for the mixture methane – air differ considerably. This temperature could be about 300 °C higher for the combustion in a free space (around 830 °C for the free-space oxidation and 530 °C for the Monolith A combustion with intermediate value of 675 °C for Monolith B). For Monolith A single-step combustion to CO₂ and H₂O was regarded as satisfactory as the relevant experiments did not show the presence of CO in the gaseous product. However, the problem of CO formation is by no means resolved, as some authors [6] clearly point out that the combustion of methane at comparable concentrations, at temperatures of up to 900 °C, may lead to temporary presence of substantial amounts of CO. However, under certain conditions (free space or Monolith B with wide channels) considerable amounts of CO may temporarily form at lower temperatures. The results obtained so far have shown that the mechanism of the reaction strongly depends on the environment in which the combustion occurs. We may theorize that the large surface area of the monolith channels may have a major effect upon the products of the combustion by activating oxidizing radicals. For the combustion conditions investigated a number of hypothetical simplified reaction mechanisms were studied. The estimation of kinetic parameters for these mechanisms was presented together with a comprehensive analysis of the results thus obtained. It was found, that the best kinetic estimation could have been obtained using the following mechanisms:

- a) free space – consecutive;
- b) Monolith A – single-step;
- c) Monolith B – consecutive-parallel.